# Über einige neue reaktionsfähige Hochpolymere und einige niedermolekulare, molekulareinheitliche Modellsubstanzen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

**Gregor Wehr**

aus Berlin

1969

Druck:

ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e.V.

DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE

1 Berlin 33, Garystr. 45

# Über einige neue reaktionsfähige Hochpolymere und einige niedermolekulare, molekulareinheitliche Modellsubstanzen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

**Gregor Wehr**

aus Berlin

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Professor Dr. G. Manecke

2. Gutachter: Professor Dr. W. Broser

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juni 1969

Tag der Promotion: 29. SE. 1969

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Manecke danke ich an dieser Stelle für das Thema der Arbeit, für wertvolle Anregungen und Diskussionen sowie für die mir gewährte großzügige Unterstützung.

INHALTSVERZEICHNIS


| | | Seite |
|---|---|---|
| 1. | Einleitung und Aufgabenstellung | 1 |
| 2. | Spezieller Teil | 3 |
| 2.1. | Darstellung von 1.5-Diphenyl-3-(p-vinylphenyl)-formazan I | 3 |
| 2.1.1 | Versuche zur Polymerisation des Vinylformazans I | 4 |
| 2.2. | Darstellung von 1-(3-Vinylphenyl)-4.5-dichlorpyridazon II | 6 |
| 2.2.1 | Polymerisationsversuche mit 1-(3-Vinylphenyl)-4.5-dichlorpyridazon II | 9 |
| 2.2.2 | Versuche zur Umsetzung eines dichlorpyridazonhaltigen Harzes mit nucleophilen Substanzen | 10 |
| 2.2.3 | Versuche zur Darstellung von 1-(p-Vinylphenylsulfonyl)-4.5-dichlorpyridazon-(6) | 14 |
| 2.2.4 | Synthese von 4.4'-Bis-(4.5-dichlorpyridazonyl-(1)-sulfonyl)-biphenyl | 17 |
| 2.3. | Darstellung von Poly-(vinylphenylsemicarbazid) | 18 |
| 2.3.1 | Umsetzung von Poly-(vinylphenylsemicarbazid) mit p-Chlorbenzaldehyd | 19 |
| 2.4. | Darstellung von Polystyrolsulfonsäurehydrazid | 22 |
| 2.4.1 | Polystyrolsulfonsäurehydrazon | 23 |
| 2.4.2 | Darstellung eines Redoxharzes aus Polystyrolsulfonsäurehydrazid und p-Benzochinon | 24 |
| 2.4.3 | Bestimmung der Redoxkapazität | 26 |
| 2.5. | Darstellung molekulareinheitlicher Modellverbindungen | 27 |
| 2.5.1 | Synthese der Sulfonsäurechloride und der Sulfonsäurehydrazide | 33 |
| 2.5.2 | Darstellung von Biphenylthiosulfonsäure-S-biphenylester | 34 |
| 2.5.3 | Durchführung der Reaktionen zur Synthese der Modellverbindungen | 36 |
| 2.5.4 | Versuche zur Oxydation der Modellsubstanzen (Bildung der Chinonform) | 36 |
| 2.6. | Die potentiometrische Titration | 39 |
| 2.6.1 | Die Wechselstrompolarographie Vermessung von Verbindung XV | 47 |
| 3. | Experimenteller Teil | 50 |
| 4. | Zusammenfassung | 78 |
| 5. | Literaturverzeichnis | 84 |

## 1. Einleitung und Aufgabenstellung

In neuerer Zeit haben Polymere mit reaktionsfähigen Gruppen immer stärkere Bedeutung gewonnen. Die Umsetzungsprodukte dieser Polymeren mit den verschiedensten Substanzen haben nicht nur wissenschaftliches Interesse gefunden, sondern sie fanden auch zum Teil praktische Anwendung. Besonders eingehend sind Derivate des Polystyrols untersucht worden.

Reaktionsfähige Polymere kann man entweder durch Einführung der reaktiven Gruppe direkt am Polymeren erhalten oder aber durch Polymerisation eines entsprechenden Monomeren. Das durch Polymerisation des Monomeren erhaltene Harz ist in seinem Aufbau besonders einheitlich.

Polymere mit spezifischen Gruppen für Carbonylverbindungen besitzen eine gewisse Bedeutung als Carbonyl-Austauscher-Harze. Die folgende - typische, wenn auch nicht vollständige, - Aufzählung soll einen Ueberblick über bisher durchgeführte Synthesen von Carbonyl-Austauscher-Harzen geben. Es handelt sich dabei meist um Harze, die Hydrazingruppen (1, 2, 3) enthalten. Aber auch Säurehydrazide der Polyacryl-(4, 5, 6) und der Polymethacrylsäure (7) werden als Austauscher eingesetzt. In einer neueren Arbeit wurde ein Harz mit Thiosemicarbazidgruppen (8) hergestellt und auf seine Austauschkapazität untersucht. Die Wirkung der angeführten Harze beim Abfangen oder Freimachen der Oxoverbindungen beruht auf der Bildung und Hydrolyse von Hydrazonen, Carbonsäurehydrazonen und Thiosemicarbazonen.

Die Aufgabe dieser Arbeit liegt darin, neue Harze zu synthetisieren, deren reaktive Gruppen carbonylaktiv sind. So soll versucht werden Sulfonsäurehydrazid- und Semicarbazidgruppen am Polystyrol einzuführen.

Daneben soll das sulfonsäurehydrazidhaltige Harz nach der Reaktion von BORSCHE und FRANK (9) zum Redoxharz umgesetzt werden und seine Redoxkapazität bestimmt werden.

SPINNER et al. (10, 11) stellten bereits durch Polymerisation

von Monomeren Redoxharze her, in denen die Hydrochinon-Chinon-Systeme über Sulfongruppen mit der polymeren Matrix verknüpft waren.

Da über Redoxpolymere, in denen das Hydrochinon-Chinon-System über eine Sulfongruppe am Makromolekül gebunden ist, noch wenig bekannt ist, sollen im Rahmen dieser Arbeit weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet folgen.

Um das Redoxverhalten der bereits bekannten Redoxharze von SPINNER et al. (10, 11) genauer zu untersuchen, scheint es notwendig, entsprechend aufgebaute Modellsubstanzen zu synthetisieren und die Eigenschaften dieser Verbindungen zu untersuchen. Die Sulfonbrücken in diesen Verbindungen sind besonders stabil gegenüber Oxydations- und Reduktionsmitteln. Weiterhin ist es interessant, wie die Sulfongruppe aufgrund ihres starken -I Effektes das Redoxverhalten der Hydrochinonkerne beeinflußt. Die Redoxpotentiale der neu synthetisierten Modellverbindungen sollen zum Schluß mit Hilfe der Potentiometrie und der Polarographie gemessen werden.

Untersuchungen dieser Art anhand von Modellsubstanzen Rückschlüsse auf das Redoxpolymere zu ziehen, sind schon von anderen Autoren gemacht worden (12,13,14,15,16,17,18).

Schließlich soll 1-Phenyl-4.5-dichlorpyridazon am Phenylkern vinyliert werden und die Polymerisation sowie Copolymerisation dieser Verbindung untersucht werden. Polymere Pyridazone sind bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Die besondere Reaktivität des Chloratoms in 4-Stellung des Pyridazonringes läßt ein Polymeres mit Pyridazoneinheiten als Träger für nucleophile Substanzen geeignet erscheinen.

## 2. Spezieller Teil

### 2.1. Darstellung von 1.5-Diphenyl-3-(p-vinylphenyl)-formazan (I)

1892 entdeckten H. v. PECHMANN (19) und unabhängig von ihm E. BAMBERGER und E. WHEELRIGHT (20) die Formazylverbindungen. Diese Verbindungen stellen gleichzeitig Hydrazone und Azofarbstoffe dar. Außerdem entdeckten H. v. PECHMANN und P. RUNGE (21) im Jahre 1894, daß sich die Formazane unter spezifischen Oxydationsbedingungen zu Tetrazolium-Verbindungen cyclodehydrieren lassen. Durch milde Reduktionsmittel (wie z. B. Ascorbinsäure) werden die Tetrazoliumsalze wieder in die Formazane übergeführt. Starke Reduktionsmittel führen leicht zu Hydrazidinen, Amidrazonen oder auch Hydrazonen. R. KUHN und D. JERCHEL (22) erkannten, daß die Tetrazoliumsalze besonders gut zur Sichtbarmachung biologischer Reduktionsvorgänge (sog. Reduktionsindikatoren) geeignet sind. Formazylverbindungen am Polymeren stellten zuerst R.C.SCHULZ et al. (23) dar. Sie konnten aus Polyacrolein das Formazan und auch das entsprechende Tetrazoliumsalz darstellen. Da die Reaktionen am Polymeren durchgeführt wurden, betrug der Umsatz maximal 40 Mol.-% an Tetrazoliumgruppen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll am Triphenylformazan eine Vinylgruppe eingeführt werden. Das neue Monomere soll auf seine Polymerisierbarkeit untersucht werden. Am Polymeren ist dann die Tetrazoliumsalzbildung zu versuchen.

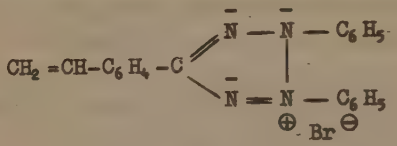
Als Ausgangsverbindung diente der p-Vinylbenzaldehyd (24). Dieser konnte nach einer bekannten Methode zur Herstellung von Formazanen (25) zum 1.5-Diphenyl-3-(p-vinylphenyl)-formazan I umgesetzt werden[1].

p-Vinylbenzaldehyd wurde mit Phenylhydrazin zum Hydrazon umgesetzt (24). Das Hydrazon reagierte mit Phenyldiazoniumchlorid weiter zum Vinylformazan I.

---

[1] Diese Verbindung wurde im Verlauf dieser Arbeit auch von KINOSHITA und SCHULZ (26) dargestellt.

Nach einer neueren Vorschrift werden Formazane durch N-Bromsuccinimid in die Tetrazoliumsalze (27) überführt. I wurde in Essigester gelöst und konnte durch Zutropfen einer Lösung von NBS in Essigester ins Tetrazoliumbromid Ia übergeführt werden. Die Vinylgruppe des Formazans wurde dabei vom NBS nicht angegriffen. Das Salz fiel bei der Reaktion langsam aus.



Ia

Es stellte eine weiße Substanz dar, die sich beim Stehen allmählich gelb färbte. Zur Reinigung wurde die Substanz in Aethanol gelöst und mit Aktivkohle gekocht. Nach Filtration wurde mit Aether bis zur schwachen Trübung versetzt, worauf das Tetrazoliumbromid (Schmp.: 234°C Zers.) schön weiß ausfiel.

Versuche Verbindung Ia zu polymerisieren waren nicht erfolgreich.

2.1.1. Versuche zur Polymerisation des Vinylformazans (I)

1.5-Diphenyl-3-(p-vinylphenyl)-formazan I wurde nun in verschiedener Weise auf seine Polymerisationsfähigkeit untersucht.

Homopolymerisate

Versuche, das Vinylformazan in Benzol bzw. in Toluol zu polymerisieren, führten bei Temperaturen von 80° und 100°C mit Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) oder Benzoylperoxid ($Bz_2O_2$) zu keiner Veränderung des Monomeren. Die Reaktionsdauer bei diesen Versuchen lag in einem Zeitraum von 45 bis zu 70 Stunden. Die Homopolymerisation wurde auch in Xylol bei 135°C versucht, wobei die Polymerisationsdauer fünf Tage betrug. Bei diesem Versuch erhielt man in geringer Ausbeute ein polymeres Produkt. Die Stickstoffanalyse stimmte mit dem

berechneten Wert nicht überein:

Ber.: 17.18 % N  Gef.: 12.25 % N

Kationische Polymerisationsversuche mit Bortrifluorid-ätherat bei -10°C ergaben kein Polymerisat.

Nun wurde Vinylformazan ohne Zusatz von Lösungsmittel 4 Tage bei 150°C polymerisiert. Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß unterhalb 150°C keine Polymerisation erfolgte. Man erhielt ein sehr hartes, sprödes Produkt. Das zerkleinerte Polymere wurde im Soxhlet-Apparat erschöpfend mit Methanol extrahiert. Die Werte der Elementaranalyse für das Harz stimmten nicht mit den theoretischen Werten überein. Besonders der Analysenwert für Stickstoff zeigte, daß Vinylformazan unter Stickstoffabspaltung polymerisierte. Wie ein Vergleich der IR-Spektren des Polymeren mit dem des Vinylformazans zeigte, müssen im Polymeren trotz des Stickstoffverlustes Formazaneinheiten vorhanden sein. Wahrscheinlich erfolgte durch die Abspaltung von Stickstoff auch eine stärkere Vernetzung des Harzes, denn das Polymere löste sich in Benzol, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid oder auch THF nicht.

Die ESR-Untersuchung des polymeren Formazans ergab sehr starke Signale bei g=2.003. Die spezifische Spinkonzentration des festen Polymeren wurde zu $1.0 \cdot 10^{19}$ spins.$g^{-1}$ bei einer Linienbreite von 15.8 Oe ermittelt.

Das dunkelrote Harz konnte nicht in das polymere Tetrazoliumsalz überführt werden. Der Grund dafür war in der völligen Unlöslichkeit und Unquellbarkeit des Harzes in organischen Lösungsmitteln zu suchen.

Copolymerisat

Beim Versuch, Vinylformazan I mit Styrol radikalisch zu copolymerisieren, setzte selbst bei Temperatursteigerung auf 120°C keine Polymerisation ein. Wahrscheinlich wirkte das Formazan als Radikalfänger.

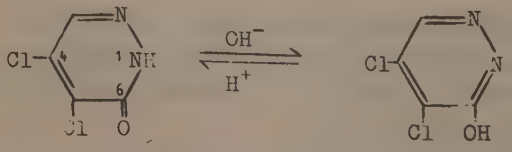
Da alle Polymerisationsversuche mit I nicht erfolgreich verliefen, wurde auch die Anlagerung von Aziridin an die Vinyl-

gruppe versucht, um mittels des eingeführten Aziridinringes die Verbindung zu polymerisieren. Die Anlagerungsreaktion von Aethylenimin an Doppelbindungen ist seit längerer Zeit bekannt (28). Da diese Reaktion unter starker Wärmetönung ablaufen kann, wurde die Umsetzung von I mit Aziridin zunächst bei Raumtemperatur versucht. Nach 10-stündigem Rühren unter Stickstoffatmosphäre wurde die Temperatur bis auf 60°C gesteigert. Es stellte sich heraus, daß zwischen Aethylenimin und Vinylformazan keine Reaktion stattfand. Die Ausgangsverbindung wurde unverändert, wie Schmelzpunkt und IR-Spektrum zeigten, wiedergewonnen.

## 2.2. Darstellung von 1-(3-Vinylphenyl)-4.5-dichlorpyridazon (II)

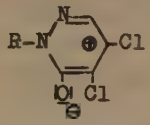
In letzter Zeit sind zahlreiche Veröffentlichungen über 4.5-Dichlorpyridazone erschienen. A. BYSTRYCKI et al. (29) synthetisierten erstmals am Ende des vorigen Jahrhunderts das 4.5-Dibrompyridazon und das entsprechende 1-Phenylderivat. 4.5-Dichlorpyridazon und 1-Phenyl-4.5-dichlorpyridazon wurden erst ca. 50 Jahre später bekannt (30). Eine genaue Uebersicht über das genannte Gebiet gibt der Artikel "Neue Wege in der Chemie der Pyridazone" von K. DURY (31). Diese Verbindungen besitzen meistens bemerkenswerte pflanzenphysiologische Eigenschaften (32).

Es ist bekannt, daß Dichlorpyridazone unter bestimmten Bedingungen das Chloratom in 4-Stellung nucleophil austauschen. Beim unsubstituierten 4.5-Dichlorpyridazon überwiegt im alkalischen Bereich die Lactimform.




In dieser Form ist ein nucleophiler Austausch des Chloratoms in Vierstellung nicht zu erwarten. Dagegen ist bei in

1-Stellung substituierten 4.5-Dichlorpyridazonen eine genügende Beweglichkeit des Chloratoms in 4-Stellung gegeben.



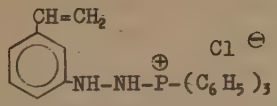
A.SONN (35) war einer der ersten, der diesen nucleophilen Austausch des 4-ständigen Halogenatoms erkannte. Er tauschte das Chlor gegen die Methoxygruppe aus. K.MEIER (36) behandelte 4.5-Dichlorpyridazone mit Dimethylamin bzw. Morpholin und erhielt die entsprechend substituierten Derivate. In einer anderen Arbeit berichtet K.DURY (37) über eine ganze Anzahl neuer Verbindungen in der Pyridazonreihe. Außerdem finden in 1-Stellung substituierte 4.5-Dichlorpyridazonreste neuerdings aufgrund der Reaktivität des Halogenatoms in 4-Stellung als Reaktivkomponente in neuartigen Reaktivfarbstoffen Verwendung (38).

Im Rahmen dieser Arbeit soll eine Vinylgruppe am 1-Phenyl-4.5-dichlorpyridazon eingeführt werden. Die neue Vinylverbindung soll dann polymerisiert werden. Am Polymeren soll der nucleophile Austausch des 4-ständigen Chloratoms untersucht werden.

Als Ausgangsverbindung diente 3-Vinylphenylhydrazin, eine Verbindung, die schon vor einigen Jahren von ARCUS und SCHAFFER (33) dargestellt wurde. Die Verbindung ließ sich nach dieser Methode in kleineren Ansätzen gut darstellen. Sie wurde gleich als Rohprodukt weiterverarbeitet, da bei der Destillation Zersetzung erfolgte.

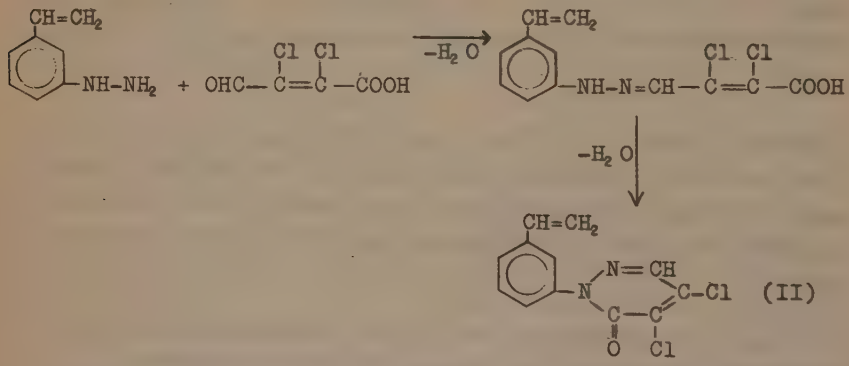
Außerdem wurde versucht, 3-Vinylphenylhydrazin über einen einfacheren Syntheseweg darzustellen und zwar nach einer allgemeinen Vorschrift zur Darstellung von Arylhydrazin (34). Dabei wurden Diazoniumsalze mit Triphenylphosphin umgesetzt. Das gebildete stabile Phosphoniumsalz wurde dann mit 5n Salzsäure in das betreffende Hydrazinderivat und Triphenylphosphinoxid gespalten.

Bei Einsatz von m-Vinylphenyldiazoniumchlorid in diese Reaktion wurde glatt das Phosphoniumsalz erhalten.



Dieses Salz konnte aber nicht, wie sonst üblich, durch Kochen mit 5n Salzsäure in 3-Vinylphenylhydrazin und Triphenylphosphinoxid gespaltem werden, da die Vinylgruppe bei dieser Temperatur schon polymerisierte.

3-Vinylphenylhydrazin wurde nach folgendem Reaktionsweg weiter umgesetzt:



Die Kondensation unter Abspaltung von zwei Molen Wasser verlief einwandfrei.

Vinylphenylhydrazin wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit der äquivalenten Menge Mucochlorsäure versetzt. Nach 18-stündigem Rühren wurde der gelbe Niederschlag abgesaugt. Die Ausbeute war gut. Soll das Hydrazon weiterverarbeitet werden, ist eine Umkristallisation nicht notwendig. Bei Isolierung der Hydrazon-Zwischenstufe und deren Umkristallisation mußte vorsichtig gearbeitet werden, da bei Temperaturerhöhung diese Verbindung leicht in das Pyridazon II überging.

Zur Weiterverarbeitung wurde das Hydrazon in Eisessig gelöst

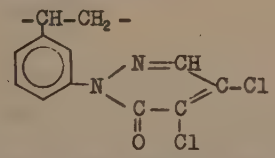
und 10 bis 15 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Eine Polymerisation der Vinylgruppe war dabei nicht festzustellen. Die noch heiße Lösung wurde mit Wasser versetzt, dabei fiel das Pyridazon II aus. Nach Umkristallisation aus 90 %igem Aethanol erhielt man perlmuttfarbene Schuppen (Schmp.: 113-4°C).

2.2.1 Polymerisationsversuche mit 1-(3-Vinylphenyl)-4.5-dichlorpyridazon (II)

Homopolymerisate

Mit der neu dargestellten Verbindung II wurden orientierende Polymerisationsversuche angestellt.

II wurde mit einigen Milligrammen AIBN versetzt und im Bombenröhrchen 40 Stunden bei 118°C polymerisiert. Man erhielt ein hartes, sprödes Produkt.



Das Polymerisat wurde zerkleinert und mit Benzol 12 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Filtration (geringer Rückstand) wurde die benzolische Lösung langsam in Methanol getropft. Dieser Zyklus wurde nochmals wiederholt. Die Werte der Elementaranalyse des Polymeren stimmten sehr gut mit den theoretischen Werten überein. Die Ausbeute des Homopolymeren, dessen Erweichungspunkt bei 180°C lag, betrug ca. 55 %.

Das mittlere Molekulargewicht des Polymeren betrug ca. 5000. Es wurde mit dem Dampfdruckosmometer "Mechrolab" bestimmt. Als Lösungsmittel für das Polymere diente dabei gereinigtes Dimethylformamid.

Unvernetztes Copolymerisat

Verbindung II wurde mit Styrol und AIBN bei 100°C 72 Stunden copolymerisiert. Hierbei wurde ein benzollösliches Polymeres

erhalten, das mit Methanol wieder ausgefällt werden konnte. Nach mehrmaliger Umfällung wurde das weiße polymere Produkt infrarotspektroskopisch untersucht, es zeigte die für Verbindung II typischen Banden.

Vernetzte Copolymerisate

Es wurden einige Copolymerisate aus II, Styrol, Divinylbenzol und AIBN als Initiator dargestellt, wobei die molaren Verhältnisse der Monomeren variiert wurden.

Die Zusammensetzung der Poly-[1-(3-vinylphenyl)-4.5-dichlorpyridazon-(6)]-Harze

| Harz Nr. | Molverhältnis von II zur Summe der Comonomeren | Mol.-% DVB |
|---|---|---|
| 1 | 1 : 2 | - |
| 2 | 1 : 10 | 8.3 |
| 3 | 1 : 5 | 10.2 |
| 4 | 1 : 7 | 7.7 |
| 5 | 1 : 10 | 10.9 |
| 6 | 1 : 10 | 2.9 |

Die Werte beziehen sich auf den Polymerisationsansatz.

In allen Fällen erhielt man schwach gelb gefärbte, harte Polymere. Die grob zerkleinerten Harze wurden im Soxhlet-Apparat erschöpfend mit Methanol extrahiert. Anschließend wurden die Harze im Stahlmörser zerkleinert und gesiebt. Die einzelnen Fraktionen wurden nochmals mit Methanol extrahiert. Im Waschmethanol wurde II nicht gefunden, d.h. Verbindung II copolymerisierte gut. Die IR-Spektren der Copolymeren zeigten eine starke Carbonylbande bei 1675 $cm^{-1}$, die nur von einpolymerisierter Verbindung II herrühren konnte.

### 2.2.2 Versuche zur Umsetzung eines dichlorpyridazon-haltigen Harzes mit nucleophilen Substanzen

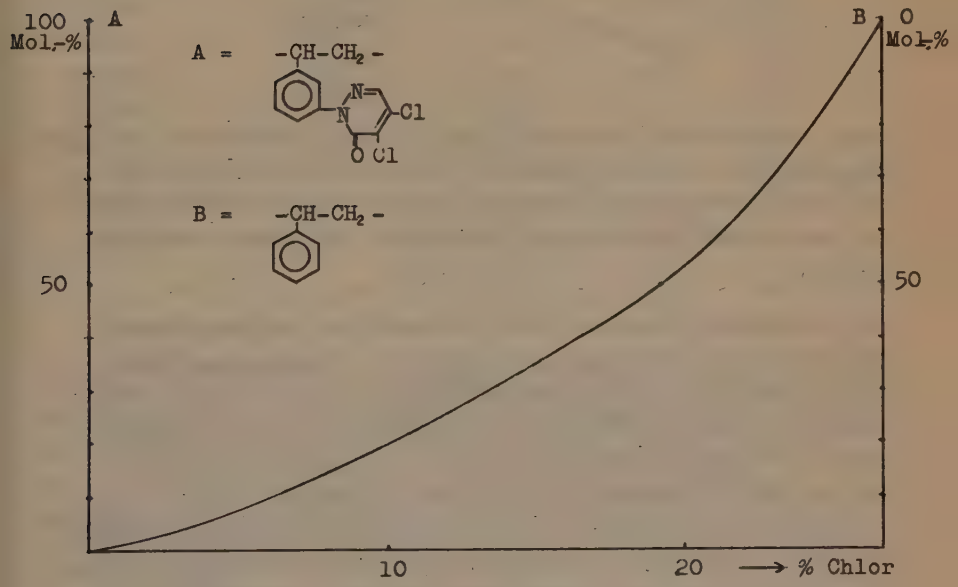
Das Harz Nr. 6 sollte nun weiter auf seine Reaktivität

untersucht werden. Bei den im Polymeren enthaltenen Pyridazoneinheiten sollten die vierständigen Chloratome nucleophil ausgetauscht werden. Orientierende Versuche sollten dies aufklären.

Für diese Versuche wurde das Harz Nr. 6 (Korngröße 0.2-0.5mm) ausgewählt. Es hat einen Chlor- und Stickstoffgehalt von

Cl: 7.67 % N: 2.70 %

Tabelle 1



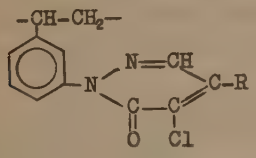

Graphische Darstellung zur Berechnung der Zusammensetzung von Harz Nr. 6

Aufgrund der Kurve in Tabelle 1 wurde für einen Chlorgehalt von 7.67 % (Harz Nr. 6) folgende Zusammensetzung des Copolymeren ermittelt:

13.8 Mol.-% Poly-[1-(3-vinylphenyl)-4.5-dichlorpyridazon]
86.2 Mol.-% Polystyrol,

dies entsprach einem Verhältnis von ca. 1:6 (Verbindung II : Styrol). Der Anteil an Divinylbenzol wurde vernachlässigt.

Durch Behandlung mit Natronlauge sollte die Abspaltung von Chloridionen geprüft werden. Weiterhin wurde das Harz mit Anilin, Ammoniak und schließlich mit Hydrazinhydrat umgesetzt, wobei die Poly-(vinylphenyl-4.5-dichlorpyridazon)-Einheiten im Polymeren durch den nucleophilen Angriff der oben genannten Reaktionspartner unter Abspaltung von Chloridionen in folgender Weise substituiert wurden:



| R |
|---|
| OH |
| NH-$C_6H_5$ |
| $NH_2$ |
| $NH-NH_2$ |

Unter der Annahme, daß das Polymere vor der Umsetzung aus 13.8 Mol.-% Poly-[1-(3-vinylphenyl)-4.5-dichlorpyridazon] und 86.2 Mol.-% Polystyrol bestand, konnte nach der Reaktion aus den analytisch ermittelten Chlorwerten der Umsatz berechnet werden.

Nach Behandlung des Harzes mit verschieden starken Natronlaugen ergaben sich die in der Tabelle 2 zusammengefaßten Analysenwerte für Chlor und Stickstoff ( vgl. S. 13). Bei Behandlung des Polymeren mit 2n Natronlauge wurde das Harz erst 40 Stunden in Dimethylsulfoxid vorgequollen.Dadurch sollte geprüft werden, ob bei einer Harzvorquellung die Cl-Abspaltung größer werden würde. Wie die Chloranalyse zeigte, war eine Vorquellung ohne großen Einfluß. Auch zeitlich sehr lange Einwirkung von Natronlauge und Temperaturerhöhung ließen den Chlorgehalt nicht sehr viel mehr absinken. Im günstigsten Falle müßte der Chlorwert von 7.67 % auf ca. 4 % heruntergehen.

Wurde Harz Nr. 6 mit Anilin unter 20-stündigem Rühren und Temperatursteigerung bis zum Siedepunkt behandelt, fiel der Halogengehalt auf 5.73 %. Das entsprach einem Umsatz von 47.5 %

Eine andere Harzprobe wurde in Methanol vorgequollen und anschließend mit konzentriertem Ammoniak 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei betrug der Umsatz ca. 40 %.

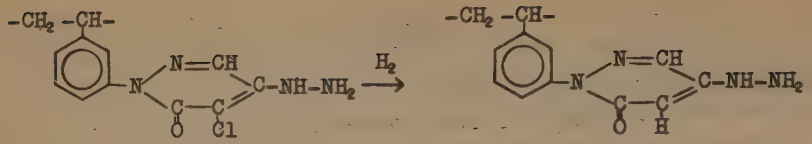
Tabelle 2

Harz Nr. 6 hat einen Chlorgehalt von 7.67 %
und einen Stickstoffgehalt von 2.70 %

| Harz Nr.6 umgesetzt mit | Analyse des Umsetzungsproduktes | | Umsatz (%) |
|---|---|---|---|
| | Chlor (%) | Stickstoff (%) | |
| 1n NaOH | 6.68 | -- | 27.8 |
| 2n NaOH | 6.48 | 2.37 | 33.0 |
| 5n NaOH | 6.31 | 2.66 | 37.7 |
| 5n NaOH | 5.89 | 2.70 | 48.5 |
| | 5.73 | 2.67 | 47.5 |
| $NH_3$ | 6.20 | 2.64 | 40.5 |
| $H_2N-NH_2$ (starker Überschuß) | -- | 4,44 | 200.0 (gesamte Cl-Menge) |
| $H_2N-NH_2$ | 5.21 | 4.15 | 65.2 |

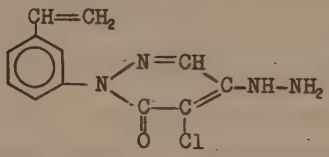
Die Reaktion zwischen Hydrazinhydrat und dem Polymeren war am interessantesten. Die 24-stündige Behandlung des Harzes mit Hydrazinhydrat führte zur völligen Abspaltung des Halogens. Dabei wurde Hydrazin in sehr starkem Ueberschuß angewandt und gegen Ende der Reaktion wurde die Temperatur bis auf 60°C gesteigert. Das Polymere färbte sich im Verlauf der Reaktion rötlich.

Die völlige Abspaltung des Chlors war nicht vorauszusehen. Wie oben schon ausführlich beschrieben, erfolgte der nucleophile Angriff nur am Chloratom in 4-Stellung des Pyridazonringes und bei einem Umsatz von 100 % müßte der Chlorwert noch ca. 3.9 % betragen. Daß jedoch die Elementaranalyse für Chlor negativ war, ließ sich nur so erklären, daß durch überschüssiges Hydrazin der Pyridazonring in 5-Stellung reduktiv enthalogeniert wurde (39).



Dagegen verlief die Einwirkung von Hydrazinhydrat in geringem Ueberschuß auf Harz Nr. 6 bei Raumtemperatur nicht zur vollständigen Abspaltung des Halogens. Nach 50-stündigem Rühren des Reaktionsgemisches wurde der Umsatz zu 65.2 % bestimmt.

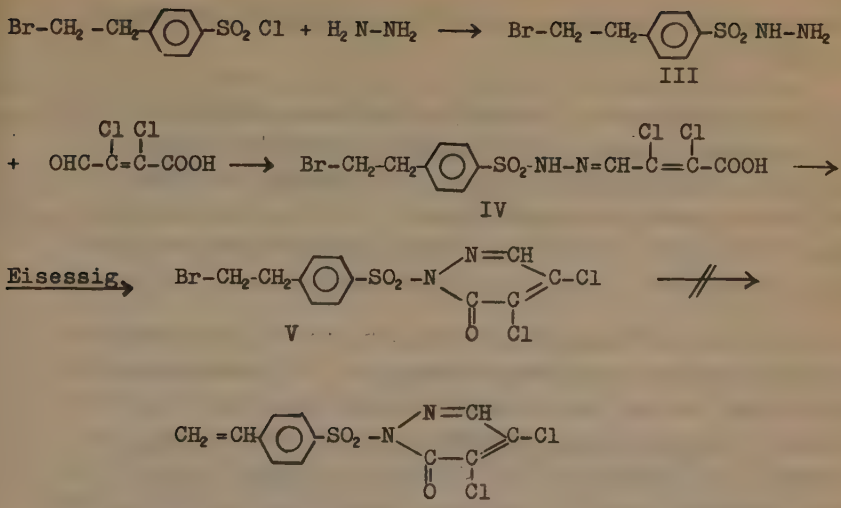
Um zu zeigen, daß bei der Reaktion von Dichlorpyridazon mit Hydrazinhydrat in geringem Ueberschuß eine Abspaltung des 5-ständigen Chloratoms nicht erfolgte, wurde das 1-(3-Vinylphenyl)-4-hydrazino-5-chlor-pyridazon-(6) hergestellt.



Das monomere Hydrazinderivat konnte durch Einwirkung der entsprechenden Menge Hydrazinhydrat auf Verbindung II leicht dargestellt werden. Durch das Massenspektrum wurde diese neue Verbindung einwandfrei charakterisiert (Molpeak m/e = 262).

### 2.2.3 Versuche zur Darstellung von 1-(p-Vinylphenylsulfonyl)-4.5-dichlorpyridazon-(6)

Als Ausgangssubstanzen zur Darstellung von substituierten Dichlorpyridazonen dienen nicht nur Arylhydrazine, sondern auch Arylsulfonsäurehydrazide. Daher soll ausgehend vom 4-(ß-Bromäthyl)-benzolsulfochlorid die Synthese von 1-(4-Vinylphenylsulfonyl)-4.5-dichlorpyridazon-(6) versucht werden.



4-(ß-Bromäthyl)-benzolsulfochlorid wurde in benzolischer Lösung mit 50%-iger Hydrazinhydratlösung umgesetzt. Man erhielt das in der Literatur noch nicht beschriebene 4-(ß-Bromäthyl)-benzolsulfonsäurehydrazid III. Es wurde aus Methanol umkristallisiert (Schmp.: 129.5-131.5°C). Interessant war, daß bei dieser Reaktion die Bromäthylgruppe vom Hydrazin nicht angegriffen wurde. Zur Identifizierung von III wurde die Substanz mit p-Benzochinon in schwach salzsaurer Lösung nach der Reaktion von BORSCHE und FRANK (9) umgesetzt. Dabei entstand 2.5-Dihydroxy-4'-(ß-bromäthyl)-diphenylsulfon. Eine Substanz (Schmp.:130°C), die von SPINNER et al. (10) auf einem anderen Reaktionsweg erhalten wurde.

Verbindung III wurde in benzolischer Lösung mit 10%-iger alkoholischer Kalilauge behandelt. Durch HBr-Abspaltung sollte sich die Vinylverbindung bilden. Nach Aufarbeitung des Reaktionsproduktes hinterblieb in geringer Menge eine weiße Substanz, die sich nach Identifizierung durch Analyse, Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum als Ausgangssubstanz erwies.

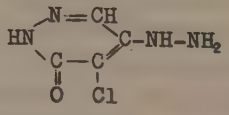
III wurde dann mit Mucochlorsäure zum Hydrazon IV umgesetzt. IV lieferte nach Umkristallisation aus verdünntem Alkohol

weiße Kristalle vom Schmp.: 158.5°C. Die Ausbeute betrug ca. 60 %.

Zur Cyclisierung wurde IV scharf getrocknet. Anschließendes 1 1/2-stündiges Kochen in Eisessig am Rückfluß lieferte Substanz V. Die Umkristallisation aus verdünntem Aethanol ergab feine, weiße Blättchen (Schmp.: 189°C). Die Ausbeute betrug 83.7 %. Die Verbindung V war dünnschichtchromatographisch einheitlich, d.h. die Cyclisierung verlief vollständig.

Auf verschiedenen Wegen wurde versucht, aus 1-(p-Bromäthylphenylsulfonyl)-4.5-dichlorpyridazon-(6) V Bromwasserstoff abzuspalten, um das Vinylderivat zu erhalten. Dazu wurde die Substanz in Benzol oder Tetrahydrofuran gelöst und mit Triäthylamin oder methanolischer Kalilauge behandelt. Mit Hilfe dieser Versuche konnte die entsprechende Vinylverbindung nicht erhalten werden. Zum Teil wurde die Ausgangsverbindung zurückgewonnen, oder es fielen ölige Produkte an, die nicht zu identifizieren waren.

Da es nicht gelang, die Vinylverbindung darzustellen, sollte die Verbindung V mit Hydrazinhydrat in Methanol umgesetzt werden, um zum Hydrazinderivat zu gelangen. Nach halbstündigem Kochen am Rückfluß fiel eine gelbliche Substanz aus, die aus Wasser umkristallisiert, hellbraune Nadeln vom Schmp.: 193°C ergab. Die Analyse zeigte, daß es sich nicht um das erwartete 1-(4-ß-Bromäthylphenyl-sulfonyl)-4-hydrazino-5-chlorpyridazon-(6), sondern um das 4-Hydrazino-5-chlor-pyridazon-(6) handelte.




Diese Verbindung wurde von R.N.CASTLE et al. (40) über einen anderen Syntheseweg bereits dargestellt.

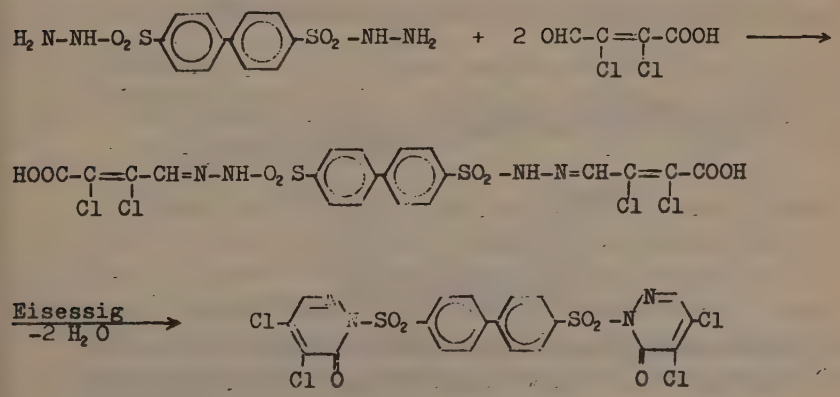
Es mußte also bei dieser Reaktion eine Spaltung der $-SO_2-N<$ Bindung in Verbindung V erfolgt sein. Da bei Behandlung von V

mit alkoholischer Kalilauge die Spaltung der Schwefel-Stickstoff-Bindung nicht zu beobachten war, konnte man die alkalische Hydrolyse der Verbindung V ausschalten. Wahrscheinlich erfolgte durch überschüssiges Hydrazin eine reduktive Spaltung. So ist bekannt, daß in Sulfonamiden durch reduktive Spaltung sowohl im alkalischen Medium, als auch in saurer Lösung eine Trennung der Schwefel-Stickstoff-Bindung erfolgt (41).

2.2.4 Synthese von 4.4'-Bis-(4.5-dichlorpyridazonyl-(1)-sulfonyl)-biphenyl

Im Rahmen der Pyridazonverbindungen soll auch ein bifunktionelles Pyridazonderivat dargestellt werden. Durch Reaktion dieser Verbindung mit einem Diamin soll ein Polymeres synthetisiert werden.

So wurde Biphenyl-4.4'-di-(sulfonsäurehydrazid) mit Mucochlorsäure in salzsaurer Lösung zum Biphenyl-4.4'-di-(sulfonsäurehydrazon) der Mucochlorsäure umgesetzt. Diese Verbindung konnte durch Kochen in Eisessig zum bifunktionellen Pyridazonderivat cyclisiert werden.



eine in der Literatur noch nicht beschriebene Verbindung, ist insofern interessant, da das Molekül zwei reaktive Chloratome besitzt (s. S. 6 ). Versuche durch Reaktion dieser Verbindung mit einem Diamin (Aethylendiamin, p-Phenylendiamin) zu einem Makromolekül zu gelangen, waren nicht erfolgreich.

## 2.3. Darstellung von Poly-(vinylphenylsemicarbazid)

Polyaminostyrol läßt sich nach einer Vorschrift von BRANDENBERGER (42) in Poly-(isocyanatstyrol) überführen. Das polymere Isocyanat reagiert sehr gut in bekannter Weise (42).

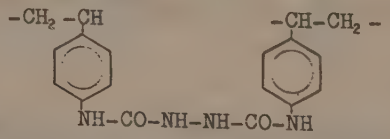
MANECKE und SINGER (43) führten weitere Untersuchungen am Poly-(isocyanatstyrol) durch.

Im Rahmen dieser Arbeit soll Poly-(isocyanatstyrol) mit Hydrazinhydrat umgesetzt werden.

(1)

Das in der Literatur noch nicht erwähnte Poly-(vinylphenylsemicarbazid) soll anschließend auf seine Fähigkeit zur Bindung von Carbonylverbindungen untersucht werden.

Sicherlich wird auch bei obiger Reaktion (1) in gewissem Umfang weitere Vernetzung erfolgen, d.h. das Hydrazinmolekül wird mit seinen beiden Aminogruppen reagieren.




Durch einen großen Ueberschuß an Hydrazinhydrat läßt sich aber diese Reaktion sicher zurückdrängen, so daß die Bildung des polymeren Semicarbazids überwiegt.

Als Ausgangsprodukt diente unlösliches Polyaminostyrol (N-11.97%) der Fa. Norsk Hydro,Oslo. Dieses Produkt wurde durch abwechselndes Waschen mit Säure und Lauge gereinigt und anschließend durch direkte Phosgenisierung zum Poly-(isocyanatstyrol) (42) umgesetzt. Das Isocyanatharz wurde mit Hydrazinhydrat-Lösung (80%-ig) im starken Ueberschuß versetzt und 50 Stunden gerührt. So konnte man einen vollständigen Umsatz von der Isocyanatform zur Semicarbazidform annehmen.

Der Wassergehalt des Hydrazins stört nicht, da aus Untersuchungen von SIEFKEN (44) hervorgeht, daß man Isocyanate mit Aminen in wässriger Lösung umsetzen kann, wenn deren Basizität groß genug ist, da Isocyanate sehr viel schneller mit dem Amin als mit Wasser reagieren.

Nach intensivem Neutralwaschen (Säulenbetrieb) wurde das Harz getrocknet. Die Elementaranalyse des poly-(vinylphenylsemicarbazid)-haltigen Polymeren ergab für Stickstoff den Wert von 17.50 %. Bei 100 %-igem Umsatz, d.h. bei reinem Poly-(vinylphenylsemicarbazid) müßte das Harz 23.7 % Stickstoff enthalten. Daraus ergab sich ein Umsatz am Polymeren zum entsprechenden Semicarbazid-Derivat von 73.8 %.

Das eingesetzte Harz hatte eine Korngröße von 0.1 - 0.2 mm. Bei Vorversuchen wurde das Polyaminostyrol staubfein gemahlen eingesetzt. Die dabei erzielten Umsätze lagen etwas höher, doch ließ sich das Harz in dieser Form schlecht handhaben.

### 2.3.1 Umsetzung von Poly-(vinylphenylsemicarbazid) mit p-Chlorbenzaldehyd

Phenylsemicarbazid dient vor allem zur analytischen Charakterisierung und zur Isolierung von Aldehyden und Ketonen. Die sich dabei bildenden Semicarbazone lassen sich in Umkehrung ihrer Bildung durch wässrige Säuren wieder hydrolysieren. Es war nun interessant, ob am polymeren Semicarbazid die Reaktion in gleicher Weise verläuft und ob Abspaltung und erneute Beladung möglich ist.

In unseren Versuchen wurde das Harz mit p-Chlorbenzaldehyd umgesetzt. Bei dem aus Poly-(vinylphenylsemicarbazid) und halogensubstituiertem aromatischen Aldehyd erhaltenen makromolekularen Semicarbazon gelang es dann leicht, auf Grund der Chloranalyse den Gehalt an p-Chlorbenzaldehyd pro Gramm eingesetztes Harz zu ermitteln.

Zur Darstellung des polymeren Semicarbazons wurde das polymere Semicarbazid einige Stunden in verdünnter Schwefelsäure vorgequollen. Jetzt wurde die entsprechende Menge p-Chlorbenzaldehyd, gelöst in Aethanol, zugegeben und drei Stunden bei 95°C gerührt. Absaugen und intensives Waschen des Harzes mit destilliertem Wasser und Aethanol schlossen sich an. Dann wurde das Harz mit sehr verdünntem Ammoniakwasser behandelt und mit Wasser neutralgewaschen. Dies war notwendig, um das Harz von Sulfationen zu befreien. Durch vorhandene Sulfationen wäre der analytisch bestimmte Chlorgehalt des Polymeren verfälscht worden. Für ein Harz, das nicht mit verdünntem Ammoniak gewaschen wurde, ergab die Elementaranalyse für Schwefel ca. 5 %. Zum Schluß wurde das polymere Semicarbazon im Soxhlet-Apparat sechs Stunden mit Aethylalkohol extrahiert, um wirklich letzte Spuren von p-Chlorbenzaldehyd, der mit dem Harz nicht reagierte, zu entfernen.

Da bei der Synthese des Poly-semicarbazons p-Chlorbenzaldehyd immer in großem Ueberschuß angewandt wurde, war ein vollständiger Umsatz der Semicarbazidgruppen anzunehmen.

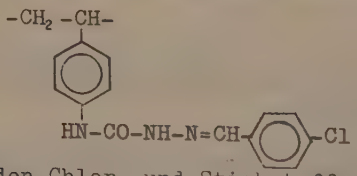



Tabelle 3 zeigt den Chlor- und Stickstoffgehalt des polymeren Semicarbazons im Verlauf von 4 Zyklen.

Tabelle 3

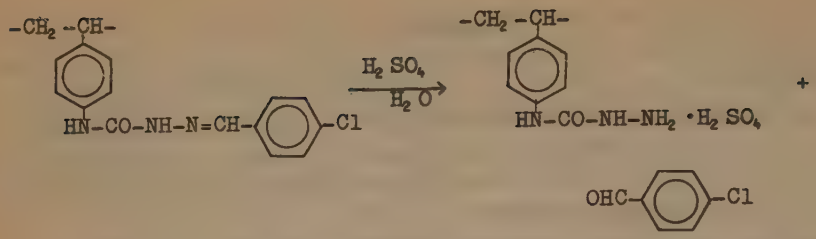
| Zyklus | Poly-(vinylphenylsemicarbazon) des | Chlorgehalt (%) | Stickstoffgehalt (%) | Aldehydbindungsvermögen (mÄq/g) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | p-Chlorbenzaldehyds | 5.74 | 13.84 | 2.00 |
| 2 | " | 5.58 | 12.42 | 1.94 |
| 3 | " | 5.47 | 11.75 | 1.89 |
| 4 | " | 4.89 | 11.15 | 1.65 |

Auf Grund der Chlorwerte für das Poly-[p-chlorbenzaldehyd-(4-vinylphenylsemicarbazon)] konnte die Kapazität des Harzes für carbonylaktive Verbindungen berechnet werden. Das Aldehydbindungsvermögen im Verlauf von vier Zyklen wurde in Tabelle 3 angegeben. Der theoretische Kapazitätswert für Poly-(vinylphenylsemicarbazid) errechnet sich auf Grund des Chlorwertes von 11.71 % für reines Poly-[p-chlorbenzaldehyd-(4-vinylphenylsemicarbazon)] zu 5.66 mÄq pro Gramm.

Die Stabilität des Harzes war sowohl bei der Spaltung wie auch bei der Wiederbeladung gut. Die Abnahme der Austauschkapazität nach vier Zyklen, die hintereinander durchgeführt wurden, war zunächst gering, lediglich beim vierten Zyklus fiel der Chlorgehalt etwas stärker ab. Der Grund dafür war im teilweisen Abbau des Poly-(vinylphenylsemicarbazids) durch Säuren zu suchen. Entsprechende Untersuchungen am Phenylsemicarbazid wurden von CURTIUS und HOFMAN (45) durchgeführt. Als Abbauprodukte fielen dabei Anilin, Kohlendioxid und Hydrazin an.

$$C_6H_5\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}NH_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_5NH_2 + CO_2 + N_2H_4$$

Die Semicarbazonbildung am Polymeren verlief schnell. So wurde eine Harzprobe schon nach 30 Minuten Reaktionsdauer auf ihren Chlorgehalt geprüft. Der Analysenwert für Chlor zeigte, daß eine Reaktionszeit von 3 Stunden diesen Wert nur noch unwesentlich änderte.




Zur Hydrolyse wurde Poly-[p-chlorbenzaldehyd-(4-vinylphenylsemicarbazon)] mit 4n Schwefelsäure versetzt und für ca. 2 1/2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach intensivem Waschen des Harzes mit Wasser (Säulenbetrieb), zum Schluß im Soxhlet-Apparat mit Aethanol, wurde durch Elementaranalyse kein Halogen mehr nachgewiesen, d.h. die Spaltung des polymeren Semicarbazons war quantitativ.

Die Spaltung des Semicarbazons mit 4n Schwefelsäure bei Raumtemperatur gelang nicht. Nach 12-stündigem Rühren des Harzes mit 4n Schwefelsäure bei 20°C wurde das Poly-[p-chlorbenzaldehyd-(4-vinylphenylsemicarbazon)] unverändert wiedergewonnen.

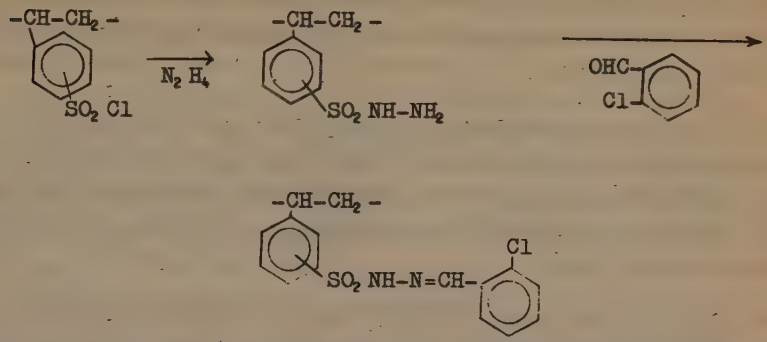
## 2.4. Darstellung von Polystyrolsulfonsäurehydrazid

Die Sulfochlorierung von Polystyrol, wie auch die weitere Umsetzung mit Ammoniak zum Polystyrolsulfonamid (46) sind schon lange bekannt.

Sulfochloriertes Polystyrol wurde aber noch nicht mit Hydrazin umgesetzt. Das polymere Sulfonsäurehydrazid war insofern interessant, da es zur Isolierung von Carbonylverbindungen dienen könnte.

In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, ein Polystyrolsulfonsäurehydrazid - Harz durch Reaktion am Polymeren herzustellen. Zu dieser Darstellung wurde Polystyrol mit Chlorsulfonsäure zur Reaktion gebracht (46). Das dabei entstandene Polystyrolsulfonsäurechlorid wurde mit überschüssigem

Hydrazinhydrat (80 %) zum Polystyrolsulfonsäurehydrazid umgesetzt.




Die Werte der Elementaranalyse für Polystyrolsulfonsäurehydrazid betrugen:

S: 14.83 % N: 13.51 % Cl: negativ

Das Fehlen von Chlor in der Analyse zeigte die vollständige Umwandlung des Sulfochlorids zum Sulfonsäurehydrazid an.

Bei 100 %-igem Umsatz, d.h. bei reinem Polystyrolsulfonsäurehydrazid müßte das Harz 16.18 % Schwefel und 14.13 % Stickstoff enthalten. Daraus ergab sich ein Umsatz am Polymeren zum entsprechenden Sulfonsäurehydrazid-Derivat von ca. 92 % (bezogen auf die Schwefelanalyse).

Polystyrolsulfonsäurehydrazid ist ein starkes Reduktionsmittel; so wird Fehlingsche Lösung durch das Harz schon bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit reduziert. Außerdem spaltet das Harz schon beim Erwärmen sehr leicht Stickstoff ab.

### 2.4.1 Polystyrolsulfonsäurehydrazon

Da Sulfonsäurehydrazidgruppen leicht mit Aldehyden oder Ketonen reagieren, wurde versucht, diese Reaktion auf das Polystyrolsulfonsäurehydrazid zu übertragen.

Das Harz wurde dazu mit o-Chlorbenzaldehyd in Aethanol längere Zeit bei 65°C behandelt. Da o-Chlorbenzaldehyd in

starkem Ueberschuß angewandt wurde, durfte man annehmen, daß alle Sulfonsäurehydrazidgruppen mit Aldehyd reagiert hatten. Im Soxhlet-Apparat wurde das Harz mit Alkohol und Aether gründlich ausgewaschen. Die Analyse ergab einen Chlorgehalt von 8.32 %.

Auf Grund des Chlorwertes von 8.32 % für das Poly-[o-chlorbenzaldehyd-(styrolsulfonsäurehydrazon)] konnte man die Kapazität des Harzes für Carbonylverbindungen berechnen. Es ergab sich ein Aldehydbindungsvermögen von 3.3 mÄq pro Gramm eingesetztes Harz.

Der theoretische Kapazitätswert für Polystyrolsulfonsäurehydrazid errechnet sich auf Grund des Chlorwertes von 11.06 % für reines Poly-[o-chlorbenzaldehyd-(styrolsulfonsäurehydrazon)] zu 5.03 mÄq pro Gramm.

Die Spaltung des polymeren Sulfonsäurehydrazons gelang mit verdünnten Säuren bei längerem Kochen. Bei der Säurespaltung war neben der gewünschten Reaktion auch eine Zersetzung des Polystyrolsulfonsäurehydrazids zu beobachten. Deshalb war das Harz nicht zur kontinuierlichen Bindung und Abspaltung von Carbonylverbindungen geeignet. Entsprechende Untersuchungen am Benzaldehyd-benzolsulfonsäurehydrazon führte LORENZEN (47) durch.

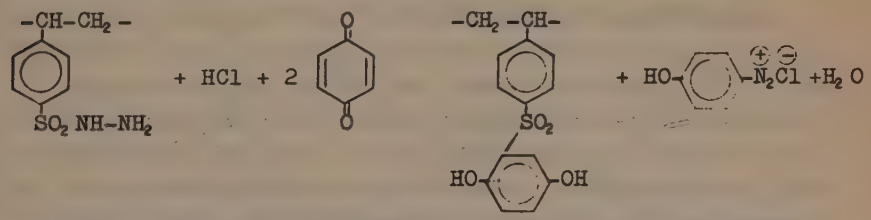
### 2.4.2 Darstellung eines Redoxharzes aus Polystyrolsulfonsäurehydrazid und p-Benzochinon

Arylsulfonsäurehydrazid reagiert nach einer Reaktion von BORSCHE und FRANK (9) sehr leicht mit p-Benzochinon zum Arylsulfon-hydrochinon. Setzt man in diese Reaktion nun Polystyrolsulfonsäurehydrazid ein, kann durch Umsetzung am Polymeren ein Redoxharz entstehen.

SPINNER et al. (10,11) beschrieben vor einiger Zeit ein neues Monomeres, das 2.5-Bis-(2-tetrahydropyranyloxy)-4'-vinyl-diphenylsulfon. Durch Polymerisation der Substanz und

anschließende Abspaltung der Schutzgruppen durch Säure erhielten die Autoren ein Redoxharz, dessen Redoxpotential gemessen werden konnte. Da die Chinonform dieser Verbindung instabil war, wurde die potentiometrische Titration nach einer diskontinuierlichen Titrationsmethode (48) durchgeführt. Dabei wurde so verfahren, daß die vorherberechnete Menge des Oxydationsmittels zu der bekannten Menge der Probe, die zu oxydieren war, zugegeben wurde und die Aenderung des Potentials mit der Zeit aufgetragen wurde. Die Potentiale der Meßzelle nach jeder Oxydationsmittelzugabe wurden durch Extrapolation auf die Nullzeit erhalten. Zeichnete man die so ermittelten Potentialwerte nun in Abhängigkeit von der Oxydationsmittelzugabe auf, so erhielt man die charakteristische potentiometrische Titrationskurve. Das Redoxpotential des Harzes wurde dabei zu $E_0$ = 753 mV bestimmt.

Das von SPINNER et al. (10,11) synthetisierte Redoxpolymere wurde im Rahmen dieser Arbeit auf einem anderen Wege hergestellt und zwar durch Reaktion am Polymeren. Als Ausgangsverbindung wurde das schon oben beschriebene polymere Styrolsulfonsäurehydrazid benutzt. Dieses wurde analog einer Vorschrift von BORSCHE und FRANK (9) in folgender Weise umgesetzt:




Polystyrolsulfonsäurehydrazid wurde 24 Stunden in Dimethylsulfoxid gequollen und anschließend mit p-Benzochinon bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Eine Vorquellung des Harzes war unbedingt notwendig, da sonst keine Reaktion erfolgte. Im Harz verblieb ein Reststickstoffgehalt von 1.49 %.

### 2.4.3 Bestimmung der Redoxkapazität

Ein Maß für die Redoxeigenschaft eines Harzes ist die Redoxkapazität. Sie gibt die Menge an reversibel reduzierbarer bzw. oxydierbarer Substanz in Milliäquivalenten an, die in einem Gramm Redoxharz enthalten sind.

Da bei dem von SPINNER et al. dargestellten Redoxharz die Redoxkapazität nicht gemessen wurde, erschien es interessant, bei dem durch Reaktion am Polymeren synthetisierten Redoxharz die Redoxkapazität zu bestimmen. Die theoretische Redoxkapazität für das Harz beträgt 7.25 mÄq/g (berechnet für reines Poly-[4-(2'.5'-dihydroxyphenyl-sulfonyl)-styrol]).

Die Redoxkapazität wurde nach einer Methode von G.MANECKE (49) bestimmt. Dazu wurde das betreffende Harz mit Natriumdithionit oder auch mit Natriumborhydrid in 1n Kalilauge reduziert. Nach vollständigem Auswaschen des Reduktionsmittels wurde die reduzierte Harzform mit Eisen-(III)-ionen oxydiert. Die Menge der gebildeten Eisen-(II)-ionen wurde durch permanganometrische Titration bestimmt. Die größte Ungenauigkeit bei der Messung der Redoxkapazität lag in der geringen Geschwindigkeit, mit der die Oxydation erfolgte.

Die Reduktion verlief innerhalb einiger Stunden. Da die sich bildende Hydrochinonform des Harzes hydrophil war, quoll das Harz bei der Reduktion etwas. Bei nachfolgender Oxydation schrumpfte das Polymere jedoch wieder. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Oxydationsmittels in die einzelnen Harzteilchen wurde ständig kleiner. Deshalb konnte die Bestimmung der Redoxkapazität nicht dynamisch (Säulenbetrieb), sondern nur statisch durchgeführt werden, d.h. es wurde von Zeit zu Zeit das Oxydationsmittel erneuert und zwar über einen Zeitraum von 110 Tagen.

Die Messung der Redoxkapazität zeigte, daß das Chinon mit dem Polymeren reagiert hatte. Die Redoxkapazität ergab sich bei der ersten Bestimmung zu 6.09 mÄq/g Harz. Zuvor wurde das Harz jedoch schon einmal mit Eisen-(III)-salzlösung behandelt,

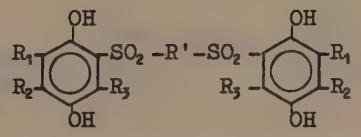
um irreversibel oxydierbare Gruppen auszuschalten. Beim zweiten Redoxzyklus betrug die Kapazität noch 4.76 mÄq/g Harz.

## 2.5. Darstellung molekulareinheitlicher Modellverbindungen

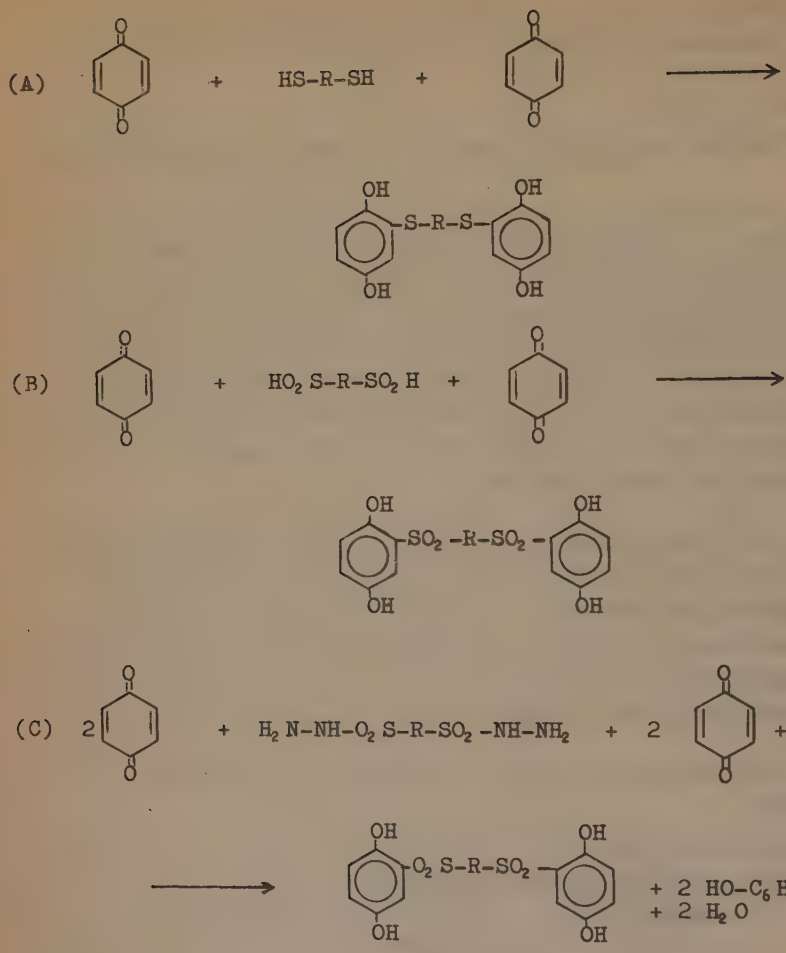
Zur weiteren Aufklärung des Redoxverhaltens von Poly-[4-(2'.5'-dihydroxyphenylsulfonyl)-styrol]-Harzen werden niedermolekulare, molekulareinheitliche Modellsubstanzen synthetisiert und Untersuchungen über ihr Verhalten bei der potentiometrischen Redoxtitration durchgeführt. Von besonderem Interesse sind die Einflüsse der Substituenten an den Hydrochinonkernen. So zeigen Hydrochinonkerne mit Methylsubstituenten ein niedrigeres Redoxpotential als solche mit Chlor- oder $SO_2$-Substituenten.

Für die durch säurekatalysierte Kondensation von Hydrochinon, Phenol und Formaldehyd erhaltenen Polykondensations-Redoxharze wurden von unserem Arbeitskreis (12,13,14,15,16) bereits ähnliche Modellsubstanzen dargestellt. Nur wurden hier die aromatischen Kerne nicht durch Sulfongruppen, sondern durch Methylengruppen verknüpft.

Als Modellsubstanzen sollen Verbindungen des allgemeinen Formeltyps




dargestellt werden. Die Synthese der Verbindungen kann unter Anwendung der Reaktionen von POSNER (50), DIMROTH et al. (51) für Reaktion A, von HINSBERG (52) für Reaktion B und von BORSCHE, FRANK (9) für Reaktion C erfolgen. Nur müssen hierbei bifunktionelle Mercaptane, Sulfinsäuren oder Sulfonsäurehydrazide eingesetzt werden.



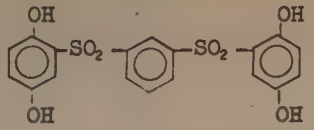
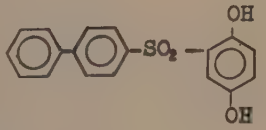
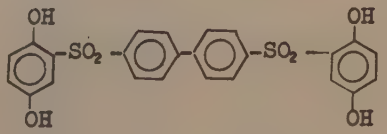
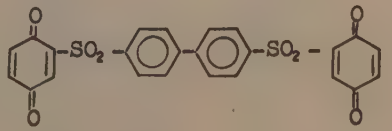
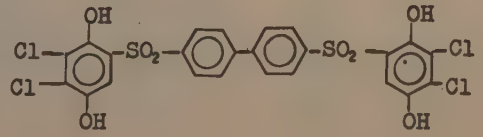

Mit Hilfe der Hinsberg-Reaktion wurden schon von anderen Autoren eine Reihe derartiger Verbindungen synthetisiert. A. CORBELLINI und L. ALBENGA (53) stellten das 1.5-Bis-(hydrochinolyl-(2)-sulfonyl)-naphthalin dar. JANCZEWSKI und PRAJER (54) gewannen durch Reaktion von verschiedenen Naphthalindisulfinsäuren mit p-Benzochinon und seinen Derivaten ähnliche Verbindungen. In einem amerikanischen Patent von M.T.BEACHEM (55) wurden ebenfalls Verbindungen dieser Reihe

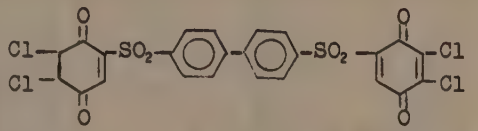
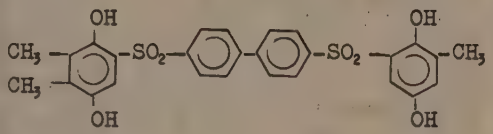
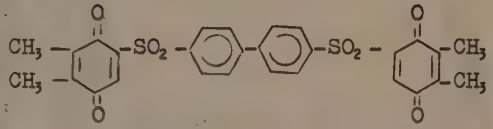
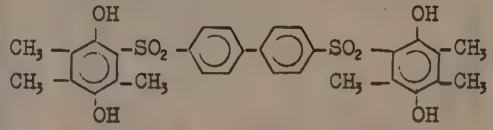
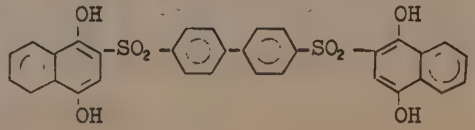
beschrieben. R' im obigen Formelschema ist in diesen Substanzen ein aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest. Zum größten Teil beschreiben die verschiedenen Autoren auch die entsprechenden Chinone, die durch Oxydation der Hydrochinonformen mit Kaliumdichromat bzw. Chrom-VI-oxid in Eisessig erhalten wurden.

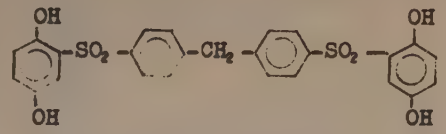
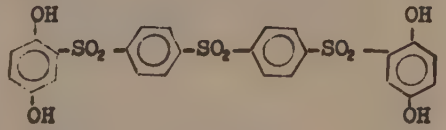
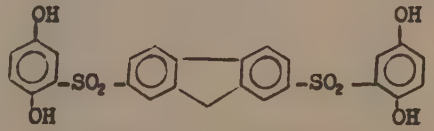
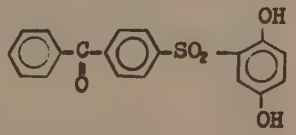
Die im Rahmen dieser Arbeit neu hergestellten Modellverbindungen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt ( vgl. S. 30-32).

Die neuen Substanzen wurden unter Anwendung der Hinsberg-Reaktion (52) (Verfahren B) und der Reaktion nach BORSCHE und FRANK (9) (Verfahren C) synthetisiert. Durch diese Reaktionen erhielt man direkt die Modellsubstanzen (s. Tabelle 4). Die bei Reaktion A (50,51) anfallenden Verbindungen sind Thioäther und müssen erst zum Sulfon oxydiert werden. Weiterhin ist zu bemerken, daß bei Reaktion C keine substituierten Chinone zu verwenden sind. Die Reaktion verläuft dann, wie RIED und DIETRICH (56) zeigten, anders.

Tabelle 4

| Nr. | Verbindung | Schmp.(°C) | Ausbeute(%) | Analyse | Ber. | Gef. | Verfahren |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| VI |  | 239 | 71 | C<br>H<br>S | 51.18<br>3.34<br>15.18 | 51.07<br>3.16<br>15.37 | C |
| VII |  | 196-199 | 65.4 | C<br>H<br>S | 66.24<br>4.32<br>9.83 | 66.14<br>4.49<br>9.90 | C |
| VIII |  | 283-285 | 76 | C<br>H<br>S | 57.82<br>3.64<br>12.86 | 57.98<br>3.70<br>12.98 | C |
| IX |  | 253-254 | 100 | C<br>H | 58.29<br>2.86 | 58.14<br>3.09 | |
| X |  | >300 Z | 53.2 | C<br>H<br>S | 45.29<br>2.22<br>10.08 | 45.42<br>2.17<br>10.33 | B |

| Nr. | Verbindung | Schmp. °C | Ausbeute (%) | Analyse | Ber. | Gef. | Verfahren |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| XI |  | >230 Z | 65.7 | C<br>H | 45.58<br>1.59 | 45.54<br>1.93 | |
| XII |  | 307 | 90.9 | C<br>H<br>S | 60.63<br>4.73<br>11.55 | 60.82<br>4.82<br>11.54 | B |
| XIII |  | 235-236 | 60 | C<br>H<br>S | 61.08<br>4.03<br>11.65 | 61.04<br>4.23<br>11.42 | |
| XIV |  | 143-145 | 17.8 | C<br>H<br>S | 61.84<br>5.19<br>11.01 | 61.89<br>5.22<br>10.68 | B |
| XV |  | 222-223 | 53.4 | C<br>H<br>S | 64.20<br>3.70<br>10.71 | 64.25<br>3.78<br>10.74 | B |

| Nr. | Verbindung | Schmp. °C | Ausbeute (%) | Analyse | Ber. | Gef. | Verfahren |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| XVI |  | 200-202 | 55.7 | C<br>H<br>S | 58.58<br>3.93<br>12.51 | 58.47<br>3.72<br>12.63 | C |
| XVII |  | 289-291 | 16.7 | C<br>H<br>S | 51.24<br>3.22<br>17.10 | 51.24<br>3.31<br>17.15 | C |
| XVIII |  | 254-257 | 60 | C<br>H<br>S | 58.81<br>3.55<br>12.56 | 58.87<br>3.47<br>12.49 | C |
| XIX |  | 179-180 | 55 | C<br>H<br>S | 64.39<br>3.98<br>9.05 | 64.49<br>3.90<br>9.09 | C |

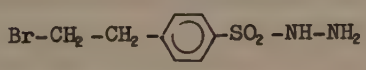
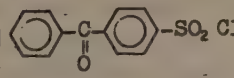
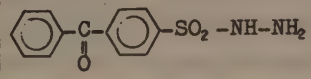
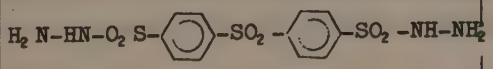
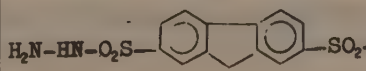
## 2.5.1 Synthese der Sulfonsäurechloride und Sulfonsäurehydrazide

Die Darstellung der für Reaktion C notwendigen Sulfonsäurehydrazide erfolgte über die Sulfochloride. Die wiederum wurden aus den entsprechenden Aminen, meist mit sehr guten Ausbeuten, hergestellt.

H. MEERWEIN (57) entwickelte eine neue Modifikation der Sandmeyer-Reaktion. Sie beruht auf dem Ersatz der diazotierten Aminogruppe durch die Sulfochloridgruppe. Durch Anwendung dieser Reaktion konnte man die notwendigen Disulfochloride leicht herstellen, sofern die betreffenden Amine als Ausgangsverbindungen vorhanden waren. Die direkte Sulfochlorierung mit Chlorsulfonsäure hat oft den Nachteil der Isomerenbildung. Dennoch wurde in einigen Fällen, wenn nicht anders möglich, das Suldochlorid durch direkte Sulfochlorierung dargestellt.

Einige Sulfonsäurehydrazide konnten neu hergestellt werden.

Tabelle 5

| Nr. | Formel | Schmp. (°C) | Analyse | Ber. | Gef. |
|---|---|---|---|---|---|
| III |  | 130-1 | C<br>H<br>N | 34.42<br>3.97<br>10.39 | 34.32<br>3.64<br>10.33 |
| XX |  | 86-8 | C<br>H<br>S | 55.61<br>3.23<br>11.42 | 55.47<br>3.26<br>11.55 |
| XXI |  | 134-6 | C<br>H<br>S | 56.51<br>4.38<br>11.61 | 56.49<br>4.47<br>11.74 |
| XXII |  | 214 | C<br>H<br>N | 35.45<br>3.47<br>13.79 | 35.68<br>3.38<br>13.62 |
| XXIII |  | - (Zers.) | C<br>H<br>S | 44.05<br>3.98<br>15.80 | 44.29<br>3.67<br>15.53 |

Verbindung III wurde aus ß-Bromäthyl-benzolsulfochlorid und Hydrazinhydrat erhalten (s. Seite 15).

Zur Darstellung von Benzophenon-4-sulfonsäurehydrazid aus Benzophenon-4-sulfochlorid und Hydrazinhydrat mußte erst das bisher nicht bekannte Sulfochlorid XX synthetisiert werden. Die Ausgangsverbindung war 4-Aminobenzophenon, das nach MEERWEIN (57) mit guter Ausbeute (72 %) zum Sulfochlorid umgesetzt werden konnte. Die Synthese von Benzophenon-4.4'-di-(sulfonsäurehydrazid) gelang nicht.

Die Bildung von Diphenylsulfon-4.4'-di-(sulfonylhydrazid) und von Fluoren-2.7-di-(sulfonylhydrazid) erfolgte gleichfalls durch Umsetzung der betreffenden Sulfochloride mit Hydrazinhydrat. Bei beiden Verbindungen erwies sich eine Umkristallisation als nicht ratsam, da sie sich beim Auflösen in der Wärme langsam zersetzten. So ist bekannt, daß sich Sulfonsäurehydrazide beim Erwärmen unter Stickstoffabspaltung zersetzen; z.B. werden deshalb diese Substanzen auch als Treibmittel verwendet (58). Ein intensives Waschen mit Wasser und THF genügte, um die Substanzen analysenrein zu erhalten.

### 2.5.2 Darstellung von Biphenylthiosulfonsäure-S-biphenylester

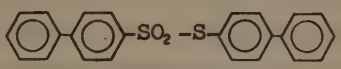
Zur Darstellung von Derivaten des 4-(Hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyls VII, das aus Biphenyl-4-sulfonylhydrazid und p-Benzochinon erhalten wurde, sollte Biphenyl-4-sulfinsäure synthetisiert werden. Dazu wurde erst Biphenyl-4-sulfochlorid in guter Ausbeute aus 4-Aminobiphenyl hergestellt. Das Sulfochlorid wurde anschließend mit Zinkstaub in Eisessig nach einer bekannten Vorschrift (10) reduziert. Das angefallene Rohprodukt wurde aus Aethanol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt von 177-8°C stimmte aber nicht mit dem in der Literatur für Biphenyl-4-sulfinsäure angegebenen überein.

Aus diesem Grunde wurde die Substanz mit dem Massenspektrometer untersucht. Durch das Massenspektrogramm wurde das Pro-

dukt einwandfrei als Biphenylthiosulfonsäure-S-biphenylester erkannt.

Tabelle 6

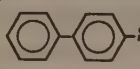
Massenspektrum von Biphenylthiosulfonsäure-S-biphenylester



$C_{24}H_{18}O_2S_2$

| m/e | relative Intensität (%) | Formel | präzise Massenbestimmung |
|---|---|---|---|
| 402 | 100 | $C_{24}H_{18}O_2S_2$ | |
| 370 | 42 | $C_{24}H_{18}O_2S$ | |
| 338 | 39 | $C_{24}H_{18}S$ | |
| 217 | 14 | $C_{12}H_9O_2S$ | obs. 217.032 ± 3 ppm<br>calc.217.0319 |
| 201 | 49 | $C_{12}H_9OS$ | |
| 184 | 74 | $C_{12}H_9S$ | |
| 152 | 38 | $C_{12}H_8$ | |

Auf Grund der präzisen Massenbestimmung (217.032) konnte der Massenpeak bei 217 m/e einwandfrei folgendem Bruchstück



zugeordnet werden. Ein mögliches Bruchstück mit der Masse 217.0144 ($C_{12}H_9S_2$) war also auszuschließen.

Die Werte der Elementaranalyse für diese Verbindung stimmen gut mit den theoretischen überein.

Nun ist bekannt, daß die einfacheren aromatischen Sulfinsäuren langsam disproportionieren, besonders rasch geschieht dies in salzsaurer Lösung bei Raumtemperatur (59).

$$3\ R\text{-}SO_2H \longrightarrow R\text{-}SO_2\text{-}S\text{-}R + R\text{-}SO_3H + H_2O$$

Es ist daher anzunehmen, daß sich der Biphenylthiosulfonsäure-S-biphenylester in gleicher Weise gebildet hat.

### 2.5.3 Durchführung der Reaktionen zur Synthese der Modellverbindungen

Die Herstellung von Biphenyl-4.4'-disulfinsäure erfolgte nach einer Vorschrift von BARBER und SMILES (60), die nur gering geändert wurde.

Die verwendeten Chinone waren entweder käuflich oder wurden nach bekannten Verfahren hergestellt. Das 2.3-Dimethylbenzochinon wurde nach einer Vorschrift von FIESER (61) aus 2.3-Dimethylphenol hergestellt.

Die Reaktion nach BORSCHE und FRANK (9) (Verfahren C) wurde in der Weise durchgeführt, daß man das betreffende Sulfonsäurehydrazid in ca. 3n Salzsäure löste und unter starkem Rühren die berechnete Menge Chinon, in Wasser aufgeschlämmt, zutropfte. Das ausfallende Kristallmehl wurde umkristallisiert. Die Umkristallisation war in vielen Fällen nicht ganz leicht.

Bei der HINSBERG-Reaktion (52) (Verfahren B) wurde die Sulfinsäure in Wasser aufgeschlämmt und das jeweilige Chinon, in Wasser gelöst, zugetropft. Zur besseren Lösung des Chinons konnte etwas Aethanol oder Eisessig zugesetzt werden. Nach kräftigem Rühren fielen die neuen Verbindungen bald aus. Zweimaliges Umkristallisieren lieferte sehr reine Produkte.

Vom 1.3-Bis-(hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-benzol VI wurde ein Massenspektrum aufgenommen. Der Molpeak war sehr klein. Infolge ihres geringen Dampfdruckes eigneten sich die anderen Verbindungen dieser Reihe nicht für eine massenspektrometrische Untersuchung.

### 2.5.4 Versuche zur Oxydation der Modellsubstanzen (Bildung der Chinonform).

Die Darstellung der Chinone aus ihren Hydrochinonformen (siehe Tabelle 4) bereitete größere Schwierigkeiten. Dies hängt zum Teil mit den hohen Redoxpotentialen dieser Verbindungen zusammen.

Mit Hilfe der Chromsäureoxydation nach FIESER et al. (62)

konnte nur das 4.4'-Bis-(5.6-dimethylchinonyl-(2)-sulfonyl-biphenyl XIII dargestellt werden. Zur Darstellung von XIII wurde 4.4'-Bis-(5.6-dimethylhydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl XII in wenig Eisessig aufgeschlämmt und durch Zutropfen von Chrom-VI-oxid-Lösung oxydiert. Das entstandene Chinon XIII wurde sofort abgesaugt, mit Wasser gewaschen und scharf getrocknet. Aus trockenem Benzol konnte das Chinon XIII gut umkristallisiert werden. Man erhielt stark gelbe, derbe Kristalle. Der Schmelzpunkt der Chinonform (235-7°C) lag somit tiefer als der der Hydrochinonform.

Die Beständigkeit der Chinonform während der Umkristallisation schien stark von Wassergehalt des Benzols abzuhängen. Kristallisierte man das Chinon nicht aus trockenem Benzol um, so färbte sich die zuerst gelbe benzolische Lösung langsam dunkelbraun. Auch die ausfallenden Chinonkristalle zeigten nicht mehr die schön gelbe Farbe, sondern eine dunklere. Das aus absolutem Benzol umkristallisierte Chinon veränderte sich dagegen nicht. Im geschlossenen Gefäß zeigten die Kristalle über Monate keine Veränderung. Das IR-Spektrum zeigte für diese chinoide Verbindung eine starke Carbonylbande bei 1660 $cm^{-1}$.

Nach einer anderen Methode erfolgt die Oxydation von Hydrochinonsystemen mit Silberoxid (63). Die Anwendung dieses Verfahrens auf 4.4'-Bis-(hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl VIII führte nicht zum Chinon.

Auf der Suche nach weiteren Oxydationsmitteln für diese Substanzen wurde auch die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure untersucht. So wurde 4.4'-Bis-(5.6-dimethylhydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl XII mit verdünnter Salpetersäure einige Zeit bei Raumtemperatur behandelt. Eine Lösung der Substanz erfolgte dabei nicht. Allmählich wandelte sich die Farbe der Substanz von weiß in gelb. Nach Umkristallisation aus Benzol erhielt man denselben Schmelzpunkt wie für die durch Chromsäureoxydation erhaltene Substanz. Auch die IR-Spektren beider Substanzen stimmten gut überein.

Eine Nitrierung der Substanz durch die Salpetersäure war auszuschließen, da die Elementaranalyse für Stickstoff negativ

war.

Auch bei der Oxydation von 4.4'-Bis-(hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl VIII und 4.4'-Bis-(5.6-dichlorhydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl X mit verdünnter Salpetersäure fielen Substanzen mit der für Chinone typischen stark gelben Farbe an. Leider konnten aber diese Verbindungen nicht umkristallisiert werden. Verbindung IX schmolz bei 253-254°C, Verbindung XI zersetzte sich beim Erhitzen. Die IR-Spektren von IX und XI zeigten im Gegensatz zu den Ausgangsverbindungen (VIII und X) starke Carbonylbanden bei 1675 $cm^{-1}$ und bei 1685 $cm^{-1}$, so daß die Bildung der jeweiligen Chinonform als bewiesen angesehen werden kann. Die Werte der Elementaranalysen für die Hydrochinon- und die Chinonform liegen so dicht beieinander, daß man auf Grund dieser Werte die beiden Verbindungen nicht unterscheiden kann. Daß bei der Oxydation von VIII und X mit verdünnter Salpetersäure keine elektrophile Substitution an den aromatischen Kernen durch das Nitrylkation erfolgte, zeigte das Nichtvorhandensein von Stickstoff in diesen Verbindungen (IX und XI).

Auch die anderen in Tabelle 4 zusammengefaßten Verbindungen in ihren Hydrochinonformen ließen sich durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in die Chinone überführen. Die IR-Spektren zeigten in jedem Falle eine starke Carbonylbande. Alle oxydierten Verbindungen waren gelb; eine Umkristallisation oder Sublimation der gebildeten Chinone war nicht möglich.

## 2.6. Die potentiometrische Titration

Ein reversibles, vollständig in der wässrigen Phase vorliegendes Redoxsystem

$$Red \rightleftharpoons Ox + ne^-$$

besitzt bei konstanter Temperatur im Gleichgewichtszustand das Einzelpotential

$$\xi = \xi_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Bei den Einheiten der Aktivitäten folgt daraus

$$\xi = \xi_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln 1 = \xi_0$$

Da nun das Einzelpotential $\xi_0$ grundsätzlich nicht meßbar ist, mißt man die elektromotorische Kraft (EMK) der Halbzelle gegen die Normalwasserstoffelektrode. Der so erhaltene Bezugswert ist das Normalpotential $E_0$ (Standard-EMK-Bezugswert).

Auch Halbzellen, die reversible organische Redoxpaare enthalten, zeigen ein definiertes Einzelpotential, das gegen eine Bezugselektrode (Kalomelelektrode, Wasserstoffelektrode) meßbar ist. Wichtig ist dabei, daß man eine mögliche Dissoziation, Semichinonbildung oder Komplexbildung des organischen Redoxsystems außer Betracht läßt.

Für das System

$$Hydrochinon \rightleftharpoons Chinon + 2\,H^+ + 2\,e^-$$

gilt das Einzelpotential

$$\xi = \xi_0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{Chinon}}{a_{Hydrochinon}} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln a^2_{H^+},$$

das durch Kombination mit der Normalwasserstoffelektrode oder einer anderen Bezugselektrode meßbar wird.

Die Untersuchung des Redoxverhaltens der dargestellten Mehrkernverbindungen erfolgte in einer bei MANECKE und FÖRSTER (12) beschriebenen Apparatur.

So wurde zuerst versucht,1.3-Bis-(hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-benzol VI mit Hilfe der potentiometrischen Redoxtitration zu vermessen.

Die Substanz, wie auch alle folgenden Verbindungen, wurde dazu in Eisessig-Wasser gelöst und mit Kaliumdichromatlösung oxydativ titriert. Als Oxydationsmittel mit genügend hohem Potential - für die hergestellten Verbindungen waren Potentiale zwischen 600 und 750 mV zu erwarten - konnte Kaliumdichromat ($E_0$ = 1.36 V) benutzt werden.

Die Elektrodenpotentiale wurden an zwei Platinblechelektroden, die über einen Schalter getrennt oder kurzgeschlossen werden konnten, gemessen. Als Gegenelektrode wurde eine käufliche, gesättigte Kalomelelektrode (Fa. Schott u. Gen.) benutzt, die gegen die Normalwasserstoffelektrode ein Potential $E^{20^\circ}_{ges.Kal.}$ = +249.0 mV besitzt. Am Schluß der Messung wurde noch der pH-Wert bestimmt.

Da bei Zugabe von Oxydationsmittel zur Lösung von 1.3-Bis-(hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-benzol VI eine Einstellung der Gleichgewichtspotentiale nicht erfolgte, war die charakteristische Potentialtitrationskurve nicht zu erhalten. Der Grund dafür war in der instabilen Chinonform dieses Redoxsystems zu suchen. Von ähnlich aufgebauten Redoxsystemen mit instabilen Chinonformen wurde schon in der Literatur berichtet (11). Die Stabilität der sich bildenden Chinonform ist auch von der Säurekonzentration und dem Wassergehalt im Reaktionsgefäß abhängig (11). Wahrscheinlich ist das betreffende Chinon von Verbindung VI so reaktiv, daß es sofort mit Lösungsmittel weiterreagiert.

Um Hinweise für die Darstellung von stabilen polymeren Redoxsystemen auf dieser Basis zu erhalten, wurden verschiedene andere Verbindungen dieses Formeltyps (s. Tabelle 4) mit der Absicht synthetisiert, durch Aenderung der Substituenten am Hydrochinonsystem die Chinonform stabiler zu machen. Besonders interessant waren dabei Methylsubstituenten, die direkt am Hydrochinonkern sitzen. So zeigten SPINNER et al. (11) am 2.5-Dihydroxy-4-methyl-4'-(ß-bromäthyl)-diphenylsulfon, daß

die Chinonform dieser Verbindung sich in 50 %iger Essigsäure nur noch sehr langsam zersetzte und in 80 %iger Essigsäure völlig beständig war. Diese Verbindung konnte von den Autoren in üblicher Weise potentiometrisch vermessen werden.

Deshalb wurde nun versucht, 4.4'-Bis-(5.6-dimethylhydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl potentiometrisch zu vermessen. Die Versuche zeigten aber, daß bei dieser Substanz eine Einstellung der Gleichgewichtspotentiale während der Titration nicht erfolgte.

Da vom 4.4'-Bis-(5.6-dimethylhydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl auch die Chinonform zur Verfügung stand, wurde versucht, diese durch reduktive Titration mit Titan-(III)-sulfatlösung zu vermessen. Aber auch diese Messung führte nicht zum Erfolg. Der von SPINNER et al. (11) nachgewiesene stabilisierende Einfluß der Methylgruppe auf die Chinonform des 2.5-Dihydroxy-4-methyl-4'-(ß-bromäthyl)-diphenylsulfons und die dadurch mögliche potentiometrische Vermessung der Substanz konnte für Verbindung XII nicht bestätigt werden.

Zuletzt wurde versucht, 4.4'-Bis-(naphthohydrochinon-(1.4)-yl-(2)-sulfonyl)-biphenyl XV potentiometrisch zu vermessen. Bei der Titration dieser Substanz mit Kaliumdichromatlösung stellten sich auch tatsächlich nach jeder Zugabe von Oxydationsmittel Gleichgewichtspotentiale ein. Dies zeigte, daß die Chinonform von Verbindung XV in einem Lösungsmittelgemisch von Eisessig/Wasser beständig ist. Substanz XV war nur schwer in einem Gemisch von Eisessig und Wasser (2:1 Vol.; pH = 0,775) löslich. Bei fortschreitender Oxydation der Substanz wurde sie noch unlöslicher, da die sich bildende Chinonform nicht mehr hydrophil war. Deshalb fiel im Verlauf der Titration das Chinon bei ungefähr 75 % Oxydation aus. Alle Versuche, durch Variation des Eisessig-Wasser-Gemisches ein Ausfallen der Substanz zu verhindern, waren nicht erfolgreich.

Trotz des unvollständigen Verlaufs der Titrationskurve (Oxydation nur bis ca. 75 %) konnte auf Grund des theoretischen Wertes für den Titrationsendpunkt das Mittelpunktspotential für Verbindung XV abgelesen werden. Das Mittelpunktspotential

(Redoxpotential bei 50 % Oxydation) der Verbindung XV ergab sich nach Umrechnung auf pH=0 zu $E_0$= 593.5 mV. Das Indexpotential (Potentialdifferenz zwischen 25-50 % Oxydation) betrug 13 mV.

Da sich die neuen Hydrochinonmehrkernverbindungen bis auf Verbindung XV in einem Gemisch aus Eisessig und Wasser nicht vermessen ließen, wurden die Substanzen in reinem, wasserfreien Eisessig vermessen. Es wurde nach einer Methode von BEYER und MÖLLEKEN (64) gearbeitet. Die Autoren konnten ähnlich aufgebaute Redoxverbindungen in reinem Eisessig, der wegen der erforderlichen Leitfähigkeit einen Zusatzelektrolyten enthielt, vermessen.

Die Untersuchung des Redoxverhaltens der dargestellten tetravalenten Systeme erfolgte in einer schon beschriebenen Apparatur (12). Als Lösungsmittel wurde reiner Eisessig p.a. (Firma Merck) verwendet. Der Eisessig war 0.2 m an Leitsalz. Als Leitsalz diente Ammoniumacetat, das vor seiner Verwendung bei 40°C im Vakuum getrocknet wurde. Die Löslichkeit der Verbindungen in Eisessig reichte für die Messungen aus. Das Oxydationsmittel für die Titrationen war eine 0.01 n Bleitetraacetat-Lösung in wasserfreiem Eisessig.

Eine Uebersicht über die Mittelpunktspotentiale $E'_m$ (Redoxpotentiale bei 50 % Oxydation) und die dazugehörigen Indexpotentiale $E_i$ der so vermessenen bi- und tetravalenten Modellsubstanzen zeigt Tabelle 7 (vgl. Seite 43).

Eine Umrechnung der gemessenen Potentiale auf die Wasserstoffionenaktivität 1 (pH=0) war in reinem Eisessig nicht möglich, da die Wasserstoffionenaktivität in diesem Medium nicht bekannt ist.

Die Titrationskurven der bivalenten Redoxsysteme VII und XIX sind symmetrisch und unterscheiden sich in ihrer Form nicht von den Kurven "einkerniger" Hydrochinonderivate.

Für das 4-(Hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl VII wurde ein Mittelpunktspotential von 696 mV gemessen. Dies entspricht einer Potentialerhöhung von 112 mV für den Biphenylsulfonylsubstituenten gegenüber dem Potential des Hydrochinons. Für

Tabelle 7 Mittelpunkts-und Indexpotentiale von Hydrochinonmehrkernverbindungen in reinem Eisessig bei 20°C.

| Verbindung | Nr.der Verbdg. | $E_m'$ (mV) | $E_i$ (mV) | $E_1'$ (mV) | $E_2'$ (mV) | $E_2'-E_1'$ (mV) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Hydrochinon | - | 584 | 14 | - | - | - |
| 1.3-Bis-(hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-benzol | VI | 702 | 14.5 | 692 | 712 | 20.5 |
| 4-(Hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl | VII | 696 | 14.5 | - | - | - |
| 4.4'-Bis-(hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl | VIII | 697.5 | 14.5 | 687.5 | 707.5 | 20.5 |
| 4.4'-Bis-(5.6-dichlorhydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl | X | 691 | 19 | 673.5 | 708.5 | 34.9 |
| 4.4'-Bis-(5.6-dimethylhydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl | XII | 605 | 15 | 594 | 616 | 22.4 |
| 4.4'-Bis-(3.5.6-trimethylhydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl | XIV | 538.5 | 13 | 531.5 | 545.5 | 14.2 |
| 4.4'-Bis-(naphthohydrochinon-(1.4)-yl-(2)-sulfonyl)-biphenyl | XV | 491 | 14.5 | 481 | 501 | 20.5 |
| 4.4'-Bis-(hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-diphenylmethan | XVI | 699 | 15 | 688 | 710 | 22.4 |
| 4.4'-Bis-(hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-diphenylsulfon | XVII | 707 | 15 | 696 | 718 | 22.4 |
| 4-(Hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-benzophenon | XIX | 702 | 14.5 | - | - | - |

$E_m'$ : Mittelpunktspotentiale, gemessen im System Eisessig/$NH_4$-acetat mit der Graphit-Meßelektrode gegen die ges. Kalomelelektrode bei 20°C ("pH=1.7 ± 0.02") und auf die Normal-H-Elektrode umgerechnet

den Phenylsulfonylsubstituenten gibt H.J.BEYER (64) eine Potentialerhöhung von 117 mV an.

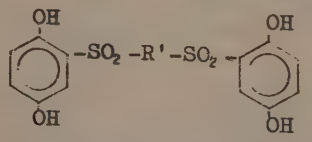
Das Mittelpunktspotential für 4-(Hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-benzophenon XIX lag bei 702 mV. Die Potentialerhöhung um 6 mV gegenüber Verbindung VII ist sicherlich auf den Einfluß der Carbonylgruppe in Verbindung XIX zurückzuführen.

Die Indexpotentiale von VII und XIX liegen bei 14.5 mV. Sie weichen nur wenig von dem berechneten Wert für ein bivalentes Redoxsystem ohne meßbare univalente Zwischenstufe ab.

Für bivalente Redoxvorgänge ohne Ausbildung einer Zwischenstufe ergeben sich nach CLARK (65) Indexpotentiale von $E_i$=13.86 mV (20°C). Das Indexpotential ist definiert als die Differenz der Potentiale zwischen 50- und 25 proz. bzw. 75- und 50 proz. Oxydation. Nach MICHAELIS (66) ist bei $E_i > 13.86$ mV mit wachsenden Anteilen einer univalenten Zwischenstufe zu rechnen. Die maximale Konzentration dieser Zwischenstufen im Gleichgewicht mit allen Redoxstufen läßt sich nach Angaben von MICHAELIS (66) und ELEMA (67) aus den Indexpotentialen errechnen.

Die potentiometrischen Titrationskurven der untersuchten tetravalenten Systeme (VI, VIII, X, XII, XIV, XV, XVI, XVII) sind symmetrisch und ähneln in ihrem Verlauf den Kurven bivalenter Systeme.

Die vier tetravalenten Verbindungen (VI, VIII, XVI, XVII) unterscheiden sich nur im Substituenten R' voneinander.




Daher ist für die Mittelpunktspotentiale dieser Verbindungen auch kein großer Unterschied zu erwarten. Die gemessenen Potentiale $E_m'$ = 702 mV (VI), $E_m'$ = 697.5 mV (VIII), $E_m'$ = 699 mV (XVI) und $E_m'$ = 707 mV (XVII) bestätigen diese Annahme. Ein Vergleich der Mittelpunktspotentiale der Verbindungen VI, VIII,

XVI und XVII mit Hydrochinon ergibt eine Erhöhung dieser Potentiale um 113.5-123 mV.

MANECKE und FÖRSTER (12) berechneten auf Grund der Indexpotentiale die Mittelpunktspotentiale für die bivalenten Einzelschritte ($E'_1$ und $E'_2$) eines tetravalenten Systems. Unter Einschaltung der Zwischenstufe $H_2Q_2$ läßt sich der Redoxvorgang für ein tetravalentes System wie folgt beschreiben:

$$H_4Q_2 \rightleftharpoons H_2Q_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-$$

$$H_2Q_2 \rightleftharpoons Q_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-$$

Mit den NERNSTschen Gleichungen für die Einzelschritte

$$E_1 = E_1' + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H_2Q_2]}{[H_4Q_2]}$$

$$E_2 = E_2' + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Q_2]}{[H_2Q_2]}$$

($E_1'$ und $E_2'$ = pH-abhängige Mittelpunktspotentiale der Einzelschritte) und der Zusatzgleichung (2)

$$H_4Q_2 + Q_2 \rightleftharpoons 2\,H_2Q_2$$

$$\text{MWG:} \quad K = \frac{[H_2Q_2]^2}{[H_4Q_2]\,[Q_2]} \qquad (2)$$

erhält man die Gleichung (3)

$$E_2' - E_1' = \frac{RT}{2F} \ln K \qquad (3)$$

K ist die Bildungskonstante für die Zwischenstufe $H_2Q_2$. Mit Hilfe der Reaktionsgleichungen (4) und (5) kann K berechnet werden.

$$A = \exp\left(\frac{2F}{RT} E_i\right) \qquad (4)$$

$E_i$ = Indexpotential

$$K = (A - 3/A)^2 \qquad (5)$$

Außerdem berechnen die Autoren (12) den maximalen Wert für das Verhältnis $([H_2Q_2] / S)$

$$\left(\frac{[H_2Q_2]}{S}\right)_{max} = \frac{\sqrt{K}}{2 + \sqrt{K}} \qquad (6)$$

wobei

$$S = [Q_2] + [H_2Q_2] + [H_4Q_2]$$

ist.

Mit dem Indexpotential $E_i$ = 14.5 mV für die Verbindung VI und VIII errechnet sich für die Gleichgewichtskonstante bei 20°C der Wert von K = 4.85 und die Differenz der Mittelpunktspotentiale der Einzelschritte nach Gleichung (3) zu 20.5 mV.

Für 4.4'-Bis-(hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-diphenylmethan XVI und 4.4'-Bis-(hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-diphenylsulfon XVII betragen die Indexpotentiale jeweils 15 mV. Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich zu K = 5.60 und die Differenz der Einzelschritte zu 22.4 mV.

Der maximale Anteil der Zwischenstufe $H_2Q_2$ beträgt bei 50 % Oxydation für Verbindung VI bzw. VIII 52 % und für Verbindung XVI bzw. XVII 54 %.

In den Verbindungen XII und XIV befinden sich an den Hydrochinonkernen neben Sulfonylgruppen auch Methylgruppen, die eine beträchtliche Potentialerniedrigung für XII und XIV erwarten lassen. Die vergleichende Betrachtung der Mittelpunktspotentiale der Verbindungen VIII, XII und XIV zeigt, daß bei XII und XIV durch die zwei- bzw. dreifache Methylsubstitution der Hydrochinonkerne das Mittelpunktspotential um 92.5 bzw. 159 mV gegen das unsubstituierte Hydrochinon VIII erniedrigt ist.

Für die Verbindung XII errechnet sich mit $E_i$ = 15 mV die Gleichgewichtskonstante K zu 5.60 und die Differenz $E_2' - E_1'$ zu 22.4 mV. Der maximale Anteil der Zwischenstufe im Gemisch der drei möglichen Redoxstufen beträgt bei 50 % Oxydation 54 %.

Das Indexpotential für Verbindung XIV liegt bei 13 mV und die Differenz $E_2' - E_1'$ ergibt sich zu 14.2 mV (K= 2.99). Das maximale Verhältnis $( (H_2Q_2)/S )_{max}$ ist 0.46.

Die Mittelpunktspotentiale von Verbindung VIII und X unterscheiden sich nur um 6.5 mV. Dies bedeutet, daß der Substituenteneinfluß der Chloratome in Verbindung X nur sehr gering ist. Auffällig ist das Indexpotential von 19 mV. Daraus errechnet sich K zu 14.75 und $E_2' - E_1'$ zu 34.9 mV. Das Mittelpunktspotential $E_1'$ liegt also um 17.4 mV niedriger, das Mittelpunktspotential $E_2'$ um 17.4 mV höher als $E_m'$. Der maximale Anteil der Zwischenstufe $H_2Q_2$ beträgt bei 50 % Oxydation 66 %.

Die Verbindung XV hat erwartungsgemäß das niedrigste Mittelpunktspotential ($E_m'$ = 491 mV). Das Indexpotential dieser Verbindung von 14.5 mV zeigt an, daß bei 50 % Oxydation annähernd 50 % der Zwischenstufe $H_2Q_2$ im Gleichgewicht vorhanden ist.

### 2.6.1 Die Wechselstrompolarographie. Vermessung von Verbindung XV.

Die Polarographie ist eine elektrochemische Analysenmethode, die die qualitative und quantitative Bestimmung von reduzierbaren und oxydierbaren Ionen oder auch Molekülen gestattet. Die Methode besteht in der Aufnahme von Stromspannungskurven an einer kleinen polarisierbaren Elektrode (Quecksilbertropfelektrode) gegenüber einer großen unpolarisierbaren Bezugselektrode. Neben der altbekannten Gleichstrompolarographie hat sich in neuerer Zeit die Wechselstrompolarographie gut bewährt.

Als Meßgerät diente ein Polarecord E 261 R der Firma Metrohm. Die neuen Hydrochinonmehrkernverbindungen waren aber auf Grund ihres hohen Potentials nicht für eine polarographische Untersuchung mit der Quecksilbertropfelektrode geeignet. Bei der anodischen Oxydation dieser Substanzen kam man in Potentialbereiche, in denen bereits eine Auflösung des Quecksilbers der Quecksilbertropfelektrode erfolgte. Die Verbindungen mit

Hilfe einer Platinelektrode zu polarographieren, versprach auch keinen Erfolg. So wird z.B. die rotierende Platinelektrode oft rasch vergiftet, die Einstellgeschwindigkeit ist viel geringer als bei der Quecksilbertropfelektrode, außerdem ist das reversible Chinon-Hydrochinonsystem an der rotierenden Platinelektrode irreversibel (68).

Der durch die potentiometrische Titration ermittelte Potentialwert für Verbindung XV ließ erwarten, daß man bei einer wechselstrompolarographischen Untersuchung dieser Verbindung in einem Potentialbereich liegt, in dem eine Auflösung des Quecksilbers der Quecksilbertropfelektrode nicht erfolgt.

Zur wechselstrompolarographischen Messung wurden ca. 5 mg Substanz in einem Puffer (0.1 m Kaliumacetat/0.1 m Eisessig in 50 %igem Aethanol) vom pH = 5.68 $\pm$ 0.02 bei 20°C gelöst. Als Elektroden dienten die Quecksilbertropfelektrode, eine Wolframhilfselektrode und als Bezugselektrode eine Silber/Silberchloridelektrode, die gegen die Normalwasserstoffelektrode ein Potential von + 199 mV besitzt. Im Wechselstrompolarogramm zeigte sich bei einer Modulationsspannung von 30 mV ein Peak bei + 9.7 mV. Nach Umrechnung auf pH = 0 wurde für Verbindung XV ein Halbstufenpotential von $E_{1/2}$ = 545 mV erhalten.

In Tabelle 8 sind die auf verschiedenen Wegen gemessenen Potentiale für Verbindung XV aufgeführt.

Tabelle 8

| Verbindung | pot.Titration | $E_i$ | polarographische Titration |
|---|---|---|---|
| XV | $E_0$ = 593.5 mV (Eisessig:Wasser 2 : 1) | 13 mV | $E_{1/2}$ = 545 mV |
| | $E_m'$ = 491 mV (Eisessig) | 13.5 mV | |

Ein Vergleich der potentiometrisch gemessenen Werte mit dem polarographisch gemessenen ist wegen der verschiedenen Lösungsmittel schwer möglich.

## 3. Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.
Sämtliche Infrarotspektren wurden von Proben im festen Zustand (KBr-Preßlinge) mit einem Perkin-Elmer-Infrarotspektrographen Modell 257 aufgenommen.

### 3.1 p-Vinylbenzaldehyd und p-Vinylbenzaldehyd-phenylhydrazon

Die Synthese dieser Verbindungen erfolgte nach einer Vorschrift von R. WILEY und P. HOBSON (24)

Der Schmelzpunkt des p-Vinylbenzaldehyd-phenylhydrazons betrug 127°C (Lit. 130-31°C).

### 3.2 1.5-Diphenyl-3-(p-vinylphenyl)-formazan (I)

11 g (0.118 Mol) Anilin wurden in 25 ml Salzsäure (D 1.2) und ca. 20 g zerstoßenem Eis gelöst. Unter Eiskühlung wurde durch Eintropfen einer Lösung von 8.1 g Natriumnitrit in 28 ml Wasser bei 0 - 5°C diazotiert.

Die Diazoniumsalzverbindung wurde durch einen Tropftrichter, der in die Pyridinlösung des p-Vinylbenzaldehyd-phenylhydrazons (in 250 ml Pyridin wurden 26 g (0.117 Mol) Hydrazon gelöst) tauchte, eingetropft. Es wurde kräftig gerührt, und die Temperatur stieg nicht über 5°C. Das Reaktionsgefäß war recht groß, da bei der Reaktion durch teilweise Zersetzung des Diazoniumsalzes starke Schaumbildung stattfand. Nach beendeter Zugabe der Diazoniumsalzlösung wurde noch 30 Min. gerührt, dann wurde auf 50-60°C erwärmt. Nach Abkühlung wurde der gebildete Kristallbrei abgesaugt und mehrmals mit kleinen Portionen kalten Methanols gewaschen. Dann wurde der Niederschlag in einem Liter Wasser aufgeschlämmt und wieder abgesaugt. Anschließend wurde noch zweimal mit kaltem Methanol (je 200 ml) gewaschen. Die Ausbeute betrug 30 g (78.5 % d. Th.)
Schmp.: 156°C

$C_{21}H_{18}N_4$ (326.39)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. | C: 77.30 | H: 5.52 | N: 17.18 |
| Gef. | C: 77.46 | H: 5.70 | N: 16.95 |

3.3 2.3-Diphenyl-5-(4-vinylphenyl)-tetrazoliumbromid

Zu einer Lösung von 1.1 g (0.0062 Mol) N-Bromsuccinimid in 50 ml Essigester tropfte allmählich unter kräftigem Schütteln die Lösung von 2 g (0.0061 Mol) I in 100 ml Essigester. Es erfolgte langsam Entfärbung des Reaktionsgemisches und Ausfall des Tetrazoliumsalzes. Zum Schluß wurde das Reaktionsgefäß in den Kühlschrank gebracht und nach zwei Stunden wurde der Niederschlag abgesaugt. Das Salz wurde in möglichst wenig Aethanol gelöst und kurze Zeit mit A-Kohle am Rückfluß gekocht. Nach Filtration wurde die alkoholische Lösung mit Aether bis zur schwachen Trübung versetzt. Das Tetrazoliumbromid fiel schön weiß und kristallin aus. Bei längerem Stehen färbte sich das Salz langsam gelb.

Schmp.: 234°C (Zers.) Ausbeute: 1.5 g (= 60.5 % d. Th.)

$C_{21}H_{17}N_4Br$ (405.3)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. | C: 62.23 | H: 4.23 | N: 13.82 |
| Gef. | C: 62.07 | H: 4.09 | N: 13.64 |

3.4 Versuch zur Umsetzung von Verbindung (I) mit Aziridin

500 mg 1.5-Diphenyl-3-(p-vinylphenyl)-formazan I wurden unter $N_2$-Atmosphäre mit 20 ml Aziridin 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden nochmals 20 ml Aziridin zugegeben und bei 60°C 2 Stunden gerührt. Dann wurde das Aziridin im Vakuum abgezogen. Die Substanz wurde mit Aether aufgenommen und mit A-Kohle 15 min. am Rückfluß gekocht. Nach Filtration wurde der Aether abgezogen und die Substanz getrocknet.

Schmp.: 155-6°C

Das IR-Spektrum stimmte mit dem der eingesetzten Verbindung (I) überein.

## 3.5 Polymerisationsversuche mit 1.5-Diphenyl-3-(p-vinyl-phenyl)-formazan (I)

Bei allen Polymerisationsversuchen wurde wie folgt verfahren. Eine bestimmte Menge Substanz, Katalysator und Lösungsmittel wurden in ein Bombenrohr (dickwandige Glasampulle) gefüllt und mit Hilfe von flüssiger Luft eingefroren. Jetzt wurde mit einer Oelpumpe evakuiert, mehrere Male abwechselnd mit Stickstoff gespült, wieder evakuiert und im Vakuum durch vorsichtiges Auftauen entgast. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt, um die Luft völlig zu entfernen. Anschließend wurde die Ampulle mittels eines Gebläses zugeschmolzen.

Homopolymerisate

268 mg I wurden in 2 ml Benzol mit 1.5 mg AIBN 45 Stunden bei 80°C polymerisiert. Dann wurde die benzolische Lösung in Methanol gegossen. Dabei fiel kein polymeres Produkt aus.

262.8 mg I wurden in 2 ml Toluol mit 2.4 mg $Bz_2O_2$ 70 Stunden bei 100°C polymerisiert. Nach Eingießen der benzolischen Lösung in Methanol wurden 4 mg Polymeres erhalten.

0.5784 g I wurden in 2 ml Xylol 5 Tage bei 135°C polymerisiert. Beim Eingießen in Methanol wurde ein geringer Niederschlag erhalten. Dieser wurde abgenutscht und mit Benzol extrahiert.

Schmp.: > 280°C

Analyse: Ber. N: 17.18
Gef. N: 12.25

1.1 g I wurden in 5 ml THF (bzw. 5 ml Dioxan) gelöst und bei -10°C 0.5 ccm Bortrifluorid-ätherat zugegeben. Nach 48-stündigem Stehen bei -10°C wurde die Lösung mit Methanol versetzt. Ein Niederschlag zeigte sich nicht.

2 g I wurden ohne Zusatz von Lösungsmittel 72 Stunden bei 150°C polymerisiert. Dann wurde das dunkelrote, sehr harte Polymere zerkleinert und mit Methanol im Soxhlet erschöpfend extrahiert. Ausbeute 1.6 g. Bei 320°C schmolz das Polymere noch nicht.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. | C: 77.30 | H: 5.52 | N: 17.18 |
| Gef. | C: 80.77 | H: 5.36 | N: 11.90 |

Unverneztes Copolymerisat.

200 mg I wurden in 2 g Styrol bei 80°C 48 Stunden polymerisiert. Da bei dieser Temperatur die Polymerisation nicht erfolgte, wurde die Temperatur jeweils um 10° bis zu 120°C gesteigert. Aber auch hier fand eine Polymerisation nicht statt.

### 3.6 Darstellung von m-Hydrazinostyrol

Die Darstellung des m-Hydrazinostyrols erfolgte nach einer Vorschrift von C.L. ARCUS et al. (33). Das anfallende Rohprodukt wurde gleich weiterverarbeitet, da bei Destillation des m-Hydrazinostyrols durch Zersetzung und Polymerisation starke Verluste eintraten. Bei einem Ansatz von 6.08 g m-Aminostyrol als Ausgangssubstanz wurden 3.5 g (51 % d. Th.) m-Hydrazinostyrol erhalten.

### 3.7 Diazotierung von m-Aminostyrol

2 g m-Aminostyrol wurden in einer Lösung von 5 ml konz. Salzsäure und 56 ml Wasser gelöst. Dann wurde auf 0°C gekühlt und langsam eine Lösung von 1.2 g Natriumnitrit in 6 ml Wasser zugetropft.

### 3.8 Triphenyl-3-vinylphenylhydrazyl-phosphoniumchlorid

Es wurden 13 g Triphenylphosphin in 100 ml Aethanol gelöst. Bei Raumtemperatur wurde die Diazoniumsalzlösung (2 g diazotiertes m-Aminostyrol) langsam zugetropft und immer so lange geschüttelt bis die Rotfärbung verschwunden war. Nach vollendeter Reaktion wurde die klare Lösung 2 Stunden stehen gelassen. Der Alkohol wurde abgezogen und im Kolben blieb ein breiiges Produkt zurück. Dieser Rückstand wurde mit 150 ml Benzol digeriert, wobei Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid gelöst wurden und das Phosphoniumsalz ungelöst zurückblieb. Dieses wurde in wenig Chloroform aufge-

nommen und bei Zugabe von Aether kristallisierte es langsam aus. Ausbeute 5.3 g (73.5 % d. Th.) Schmp.: 221-2°C.

$C_{26}H_{24}ClN_2P$ (430.89)

Ber. N: 6.50
Gef. N: 6.30

3.9 Mucochlorsäure-3-(vinyl)-phenylhydrazon

3.5 g (0.026 Mol) m-Hydrazinostyrol wurden in 10 ml konz. Salzsäure und 150 ml Wasser gelöst. Von vorhandenen geringen Oelresten wurde abfiltriert. Zu dieser Lösung wurden 5 g (0.0296 Mol) Mucochlorsäure in 150 ml dest. Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde gerührt und allmählich wurden noch 400 ml Wasser zugefügt. Nach 48 Stunden war das Hydrazon schön gelb ausgefallen. Umkristallisiert wurde aus verdünntem Aethanol, gelbe Nadeln vom Schmp. 104°C. Ausbeute 6.3 g (85 % d. Th.).

$C_{12}H_{10}Cl_2O_2N_2$ (285.15)

Ber. C: 50.54 H: 3.53 N: 9.83 Cl: 24.87
Gef. C: 50.79 H: 3.16 N: 9.61 Cl: 24.61

3.10 1-(3-Vinylphenyl)-4.5-dichlorpyridazon-(6) (II)

900 mg (0.0032 Mol) Mucochlorsäure-3-(vinyl)-phenyl-hydrazon wurden mit 10 ml Eisessig versetzt und 15 min. unter Rückfluß am Sieden gehalten. Die noch heiße Lösung wurde mit Wasser versetzt, dabei fiel das Pyridazon (II) sofort aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 90 %igem Aethanol wurden farblose, schuppenartige Kristalle vom Schmelzpunkt 113-4°C erhalten. Ausbeute 690 mg (82 % d. Th.)

$C_{12}H_8Cl_2N_2O$ (267.13)

Ber. C: 53.95 H: 3.02 N: 10.49 Cl: 26.55
Gef. C: 54.21 H: 2.82 N: 10.31 Cl: 26.74

.11 Polymerisationsversuche mit 1-(3-Vinylphenyl)-4.5-dichlorpyridazon-(6) (II)

Homopolymerisate

448 mg (II) und 2.2 mg AIBN wurden 40 Stunden bei 118°C polymerisiert. Es entstand ein heller, klarer Block. Das Polymerisat wurde etwas zerkleinert und mit 250 ml Benzol 12 Stunden gekocht. Nach Filtration (äußerst geringer Rückstand) tropfte die benzolische Lösung in Methanol ein. Dabei fiel das Polymere aus. Diese Umfällung wurde nochmals wiederholt. Anschließende Trocknung des Polymeren im Vakuumtrockenschrank bei 100°C. Ausbeute 248 mg (55 % d. Th.). Erweichungspunkt: 180°C.

$(C_{12}H_8Cl_2N_2O)_x$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ber. | C: 53.95 | H: 3.02 | N: 10.49 | Cl: 26.55 |
| Gef. | C: 53.93 | H: 3.20 | N: 10.72 | Cl: 26.32 |

Das mittlere Molekulargewicht dieses Polymeren betrug ca.5000. Es wurde mit dem Dampfdruckosmometer "Mechrolab" (Fa. Hewlett und Packard) bestimmt. Als Lösungsmittel diente gereinigtes Dimethylformamid.

120 mg II wurden in 2 ml Toluol mit 2.4 mg Azo-bis-isobutyronitril 3 Tage bei 100°C polymerisiert. Beim Eingießen der Lösung in Methanol flockte das weiße Polymere aus. Es wurden 93 mg Polymeres erhalten. Erweichungspunkt: 191°C.

Unvernetztes Copolymerisat

110 mg II wurden mit 0.5 ml Styrol und 2.8 mg AIBN 36 Stunden bei 80°C polymerisiert. Das Polymerisat wurde in 50 ml Benzol gelöst und unter Rühren in 150 ml Methanol eingegossen. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Das nach Trocknung erhaltene weiße Copolymerisat zeigte im IR-Spektrum eine starke Carbonylbande bei 1675 $cm^{-1}$. Erweichungspunkt: 160°C.

3.12 Harze auf der Basis von 1-(3-Vinylphenyl)-4.5-dichlorpyridazon (II)

Ausgangsverbindungen:

Zur Herstellung der Copolymerisate wurde destilliertes Styrol verwand. Das Divinylbenzol wurde im Vakuum fraktioniert destilliert und der Gehalt nach der Vorschrift von E.N.LUCE[+)] zu 59.9 Gew.-% bestimmt. 1-(3-Vinylphenyl)-4.5-dichlorpyridazon (II), Schmp.: 113-4°C.

Die in der Tabelle 9 angegebenen Mengen wurden in starkwandige Glasampullen eingebracht. Im Wasserbad wurde jede Ampullenfüllung bei ca. 75°C bis zur homogenen Lösung behandelt. Anschließend wurden die Proben im Trockenschrank polymerisiert. Da Harz Nr. 1 in Benzol löslich war, konnte es durch Umfällung gereinigt werden. Die anderen vernetzten Polymerisate (Harz Nr. 2-6) wurden grob zerkleinert und im Soxhlet mit Methanol erschöpfend extrahiert. Nach Beendigung der Extraktion wurde der Methylalkohol destilliert, um eventuelle nicht polymerisierte monomere Anteile im Rückstand festzustellen. Dies war aber nicht der Fall. Anschließend zerkleinerte man die Harze im Stahlmörser und siebte sie. Die einzelnen Fraktionen wurden nochmals mit Methanol extrahiert (vgl. Tabelle 9 Seite 57).

3.13 1-(3-Vinylphenyl)-4-hydrazino-5-chlorpyridazon-(6)

1 g (0.0037 Mol) 1-(3-Vinylphenyl)-4.5-dichlorpyridazon (II) wurde in 10 ml Methanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden langsam 12 Tropfen (= 0.5 ml = 0.0082 Mol) Hydrazinhydrat (80 %ig) gegeben. Die Temperatur wurde eine halbe Stunde bei ca. 60°C gehalten. Nach Abkühlung und Anreiben fiel bräunliche Substanz aus. Die Substanz wurde abgesaugt und zweimal aus Methanol umkristallisiert. Es entstanden farblose Kristalle, die bei 174°C schmolzen. Ausbeute: 0.14 g (14.4 % d. Th.).

---

[+)] E.N. LUCE, High Polymers Vol. XII. Analytical Chemistry of Polymers, Part 1, Interscience Publishers Inc., New York, 1959, S. 430.

Tabelle 9

| Harz Nr. | 1-(3-Vinylphenyl)-4.5-dichlorpyridazon-(6) (II) (g) | Styrol (g) | DVB[1] (g) | AIBN (g) | Temp. (°C) | Zeit (h) | Analyse (%) | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.5342 | 0.4198 | - | 0.0052 | 100 | 72 | Cl: 18.40<br>N : 5.98 | löslich in Benzol |
| 2 | 0.5359 | 1.7687 | 0.3948 | 0.0275 | 100 | 72 | - | hartes sprödes Produkt |
| 3 | 0.5347 | 0.8325 | 0.2658 | 0.0150 | 100 | 72 | - | " |
| 4 | 0.5356 | 1.2488 | 0.2656 | 0.0202 | 100 | 72 | Cl: 8.57<br>N : 3.18 | " |
| 5 | 0.6695 | 2.0850 | 0.6513 | 0.0350 | 100 | 72 | - | " |
| 6 | 0.5360 | 1.9781 | 0.1373 | 0.0250 | 100 | 72 | Cl: 7.67<br>N : 2.70 | " |

[1] 59.9 Gew.-%

$C_{12}H_{11}ClN_4O$ (262.63)

Ber. C: 54.88 H: 4.22 N: 21.33
Gef. C: 55.08 H: 4.23 N: 21.16

Massenspektrum:

| m/e-Wert | 77 | 103 | 198 | 213 | 232 | 247 | 262 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Relative Intensität (%) | 53 | 72 | 53 | 36 | 100 | 52 | 40 |

3.14 Abspaltung von Chlorid-Ionen aus Harzen auf der Basis von 1-(3-Vinylphenyl)-4.5-dichlorpyridazon

In einem kleinen Erlenmeyergefäß wurden 73.8 mg Harz Nr. 6 (Korngröße 0.2-0.5 mm) mit 25 ml 1n Natronlauge versetzt und mittels eines Magnetrührers 7 Stunden bei 70°C gerührt. Nach intensivem Waschen mit dest. Wasser wurde die Harzprobe getrocknet, im IR-Mörser zerkleinert und bei 100°C in der Trockenpistole getrocknet.

Analyse: Cl: 6.68

50 mg Harz Nr. 6 (Korngröße 0.2-0.5 mm) wurden in DMSO 40 Stunden vorgequollen und anschließend bei Raumtemperatur mit 25 ml 2n NaOH 100 Stunden gerührt. Dann folgten Neutralwaschen und Trocknung der Probe

Analyse: Cl: 6.48 N: 2,37

50 mg Harz Nr. 6 (Korngröße 0.2-0.5 mm) wurden mit 25 ml 5n NaOH versetzt. Es wurde 40 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Neutralwaschen und Trocknung des Harzes.

Analyse: Cl: 6.31 N: 2.66

50 mg Harz Nr. 6 (Korngröße 0.1-0.2 mm) wurden mit 50 ml 5n NaOH versetzt und 10 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Absaugen und intensivem Waschen wurde das Harz in der Trockenpistole bei 80°C getrocknet.

Analyse: Cl: 5.89 N: 2.70

88 mg Harz Nr. 6 (Korngröße 0.2-0.5 mm) wurden in 20 ml Methanol 15 Stunden gequollen. Dann wurden 5 ml Anilin zugesetzt und 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend

wurde bis zur Siedehitze (67°C) erwärmt und weitere 5 Stunden gerührt. Absaugen und waschen des Harzes mit Aethanol. Zuletzt wurde das Polymere im Soxhlet 6 Stunden mit Aethanol extrahiert.

Analyse: Cl: 5.73 N: 2.67

98.5 mg Harz Nr. 6 (Korngröße 0.2-0.5 mm) wurden in 20 ml Methanol vorgequollen. Dann wurden 10 ml konz. Ammoniak zugesetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Harz wurde intensiv mit dest. Wasser gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Analyse: Cl: 6.20 N: 2.64

107 mg Harz Nr. 6 (Korngröße 0.2-0.5 mm) wurden 24 Stunden in 20 ml Methanol gequollen. Anschließend wurden 10 ml Hydrazinhydrat (80 %ig) zugefügt. Es wurde 24 Stunden bei 60°C gerührt. Dann wurde das Harz gut mit Wasser und Aethanol gewaschen; zuletzt 6 Stunden im Soxhlet-Apparat mit Aethanol.

Analyse: Cl: negativ N: 4.44

100 mg Harz Nr. 6 (Korngröße 0.2-0.5 mm) wurden in 20 ml Methanol 80 Stunden gequollen. Nach Zusatz von 1 ml Hydrazinhydrat (80 %ig) wurde 50 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Absaugen und waschen des Harzes.

Analyse Cl: 5.21 N: 4.15

3.15 4-(ß-Bromäthyl)-benzolsulfonsäurehydrazid (III)

10 g (0.035 Mol) 4-(ß-Bromäthyl)-benzolsulfochlorid wurden in 60 ml Benzol gelöst. Diese Lösung tropfte in eine 50 %ige Hydrazinhydratlösung, die aus 10 ml (0.165 Mol) Hydrazinhydrat (80 %ig) und 6 ml Wasser bereitet wurde. Unter starkem Rühren fiel bald eine weißes Produkt aus.

Es wurde abfiltriert und zweimal aus Methanol umkristallisiert. Schmp.: 129.5-131.5°C. Ausbeute: 8.2 g (= 83.3 % d. Th.)

$C_8H_{11}BrN_2O_2S$ (279.16)

Ber. C: 34.42 H: 3.97 N: 10.39

Gef. C: 34.32 H: 3.64 N: 10.33

3.16 2.5-Dihydroxy-4'-(ß-bromäthyl)-diphenylsulfon

7 g 4-(ß-Bromäthyl)-benzolsulfonsäurehydrazid wurden in 150 ml 1n Salzsäure gelöst. In diese Lösung tropfte bei Raumtemperatur eine wässrige Benzochinonlösung (5.5g Benzochinon). Nach 1-stündigem Rühren wurde die entstandene Substanz abgsaugt und aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute: 5.0 g (=55.8% d. Th.) Schmp.: 128°C

$C_{14}H_{13}BrO_4S$ (357.24)

Ber. C: 47.07 H: 3.67 Br: 22.37
Gef. C: 47.13 H: 3.55 Br: 21.77

3.17 Versuch zur Darstellung von 4-Vinyl-benzolsulfonsäurehydrazid

5.58 g (0.02 Mol) 4-(ß-Bromäthyl)-benzolsulfonsäurehydrazid III wurden in 200 ml Benzol gelöst. Auf dem Wasserbad wurde die Lösung zum Sieden gebracht. Darauf wurde eine 10 %ige äthanolische Kalilauge (1.4 g KOH = 0.025 Mol) zugetropft und weitere 30 Minuten erhitzt. Anschließend wurde filtriert und das Benzol im Vakuum abgezogen. Zurück blieb ein weißer Rückstand, der aus ca. 200 ml Wasser umkristallisiert wurde (Heißwassertrichter). Ausbeute: 0.8 g weiße Substanz.

Diese Substanz erwies sich auf Grund des IR-Spektrums und des Mischschmelzpunktes als Ausgangssubstanz III.

3.18 Mucochlorsäure-4-(ß-bromäthyl)-benzolsulfonsäurehydrazon (IV)

7.5 g (0.027 Mol) III wurden in 2n Salzsäure gelöst und 5 g (0.0296 Mol) Mucochlorsäure wurden in 100 ml Wasser gelöst. Beide Lösungen wurden vereinigt. Unter kräftigem Rühren wurde bis auf 40°C erwärmt. Nach 5 Stunden wurde abfiltriert. Die Substanz wurde aus Aethanol und Wasser umkristllisiert.
Schmp.: 158.5°C Ausbeute: 7.0 g (= 60.5 % d.Th.)

$C_{12}H_{11}BrCl_2N_2O_4S$ (430.15)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. | C: 33.50 | H: 2.58 | N: 6.51 |
| Gef. | C: 33.38 | H: 2.32 | N: 6.56 |

3.19 1-(4-ß-Bromäthyl-phenylsulfonyl)-4.5-dichlor-pyridazon-(6) (V)

1 g IV wurde in 15 ml Eisessig gelöst und 1 1/2 Stunden am Rückfluß gekocht. Die noch heiße Lösung wurde mit Wasser versetzt, dabei fiel reichlich Substanz. Der Niederschlag wurde in der Siedehitze in Aethanol gelöst und mit Aktivkohle behandelt. Das Filtrat wurde zum Sieden erhitzt und bis zur schwaschen Trübung mit Wasser versetzt. Es fielen weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 189°C. Die Substanz war dünnschichtchromatographisch einheitlich.
Ausbeute: 0.8 g (= 83.7 % d.Th.)

$C_{12}H_9BrCl_2N_2O_3S$ (412.13)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. | C: 34.97 | H: 2.20 | N: 6.80 |
| Gef. | C: 35.11 | H: 2.39 | N: 6.89 |

3.20 4-Hydrazino-5-chlor-pyridazon-(6)

3 g V wurden in 150 ml Methanol in der Siedehitze gelöst. Dazu tropfte 2 g Hydrazinhydratlösung (80 %ig). Die Lösung färbte sich dabei gelb. Nach halbstündigem Kochen am Rückfluß fiel eine gelbliche Substanz aus. Es wurde eine weitere Stunde erhitzt. Nach Abkühlung wurde der Niederschlag abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert.
Schmp.: 193°C Ausbeute: 1.2 g (= 85.8 % d.Th.)

$C_4H_5ClN_4O$ (160.56)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ber. | C: 29.92 | H: 3.14 | N: 34.89 | Cl: 22.08 |
| Gef. | C: 30.08 | H: 3.12 | N: 34.75 | Cl: 22.23 |

3.21 Darstellung von Biphenyl-4.4'-bis-(sulfonsäure-hydrazon) der Mucochlorsäure

20 g Biphenyl-4.4'-bis-(sulfonylhydrazid) (0.059 Mol)

wurden in einem Liter 1.5n Salzsäure gelöst, von geringen Rückständen wurde abfiltriert. Zu dem Filtrat wurden 20 g Mucochlorsäure (0.12 Mol) in 300 ml Wasser gegeben. Es wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt fiel als kristalline weiße Substanz aus. Zur Reinigung wurde die Verbindung aus Aethanol/Wasser umkristallisiert.
Ausbeute: 17.3 g (= 46 % d.Th.) Schmp.: 189°C

$C_{20}H_{14}Cl_4N_4O_8S_2$ (644.34)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ber. | C: 37.27 | H: 2.19 | N: 8.69 | S: 9.95 |
| Gef. | C: 37.18 | H: 2.24 | N: 8.62 | S: 9.83 |

3.22 Darstellung von 4.4'-Bis-(4.5-dichlorpyridazonyl-(1)-sulfonyl)-biphenyl

11.2 g des Hydrazons wurden mit 1 Liter Eisessig versetzt und zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Die Substanz löste sich schwer. Der zurückbleibende geringe Rückstand wurde abfiltriert. Nun wurde in die heiße Lösung Wasser gegeben, dabei fiel die Substanz. Die Substanz wurde aus Dioxan und wenig Wasser umkristallisiert.
Ausbeute: 2.5 g (= 25 % d.Th.) Schmp.: 230-1°C

$C_{20}H_{10}Cl_4N_4O_6S_2$ (608.31)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ber. | C: 39.51 | H: 1.66 | N: 9.21 | S: 10.55 |
| Gef. | C: 39.58 | H: 1.84 | N: 9.01 | S: 10.44 |

3.23 Versuche zur Darstellung eines Polymerem aus 4.4'-Bis-(4.5-dichlorpyridazonyl-(1)-sulfonyl)-biphenyl und Diaminen

1. 1 g Substanz wurde mit 5 ml Aethylendiamin 30 min. am Rückfluß gekocht. Beim Eingießen in Methanol fiel kein polymeres Produkt.

2. 1 g Substanz wurde in 25 ml Aethanol am Rückfluß gekocht. Dazu tropfte man 0.2 g p-Phenylendiamin in 5 ml Aethanol. Auch bei längerem Kochen fiel kein polymeres Produkt.

3. 1 g Substanz wurde in 5 ml Dioxan gelöst. Dann gab man

0.2 g p-Phenylendiamin zu und erhitzte die Lösung 20 min. Auch hierbei war durch Eingießen in Methanol kein Polymeres zu isolieren.

3.24 Darstellung von Poly-(isocyanatstyrol)

Es wurde nach einer Vorschrift von H. BRANDENBERGER (42) gearbeitet. Als Ausgangsprodukt diente Poly-(p-aminostyrol) (Fa. Norsk Hydro, Oslo) mit einem Stickstoffgehalt von 11.97%. Das Polymere hatte eine Korngöße von 0.1-0.2 mm.

3.25 Darstellung von Poly-(vinylphenylsemicarbazid)

8 g Poly-(isocyanatstyrol)wurden in ein Erlenmeyerkölbchen mit Schliffstopfen gebracht und mit 150 ml Hydrazinhydrat (80 %ig) versetzt. Mit Hilfe eines Magnetrührers wurde das Reaktionsgemisch 50 Stunden gerührt. Dann wurde das Harz abgesaugt und mit sehr viel destilliertem Wasser in einer kleinen Säule neutralgewaschen. Zum Schluß wurde mit Alkohol gewaschen. Das Polymere wurde im Vakuumtrockenschrank über $P_4O_{10}$ und bei 70°C getrocknet.

Analyse: N: 17.39; 17.50

3.26 Darstellung von Poly-[p-chlorbenzaldehyd-(4-vinylphenylsemicarbazon)]

8 g Poly-(vinylphenylsemicarbazid) wurden mit 225 ml 0.5 n Schwefelsäure versetzt und zur Quellung 12 Stunden stehen gelassen. Unter Rühren erhitzte man auf 100°C, tropfte eine Lösung von 12 g p-Chlorbenzaldehyd in 125 ml Aethanol ein und rührte noch 3 Stunden weiter. Es folgte intensives Waschen mit destilliertem Wasser, Aethanol und stark verdünntem Ammoniakwasser (Ammoniak : Wasser, 1 : 10). Dann wurde das Harz mit destilliertem Wasser neutralgewaschen. Zuletzt wurde das Polymere im Soxhlet-Apparat noch 6 Stunden mit Aethanol extrahiert, um letzte Spuren von p-Chlorbenzaldehyd zu entfernen. Das Harz wurde im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet. Ausbeute: 9.6 g

Analyse: Cl: 5.74; 5.55 N: 13.84

Chlorgehalt des Reaktionsproduktes: 5.74 %(bei theoretischem Umsatz 11.71 %). Das bedeutet, daß 286 mg p-Chlorbenzaldehyd von 1 g Harz gebunden werden (theoretisch 790 mg). Die Tabelle 3 (vgl. S.21 ) zeigt den Chlor- und Stickstoffgehalt des Poly-[p-chlorbenzaldehyd-(4-vinylphenyl-semicarbazons) ] im Verlauf von 4 Zyklen.

3.27 Spaltung von Poly-[p-chlorbenzaldehyd-(4-vinylphenyl-semicarbazon)]

1 g Poly-[p-chlorbenzaldehyd-(4-vinylphenylsemicarbazon)] wurde mit 100 ml 4 n Schwefelsäure versetzt und 2 1/2 Stunden zum Sieden erhitzt. Der sich dabei bildende p-Chlorbenzaldehyd setzte sich zum Teil an der kalten Zone des Rückflußkühlers ab. Die Harzprobe wurde abgenutscht und mit reichlich destilliertem Wasser bzw. Aethanol gewaschen. Dann wurde das Polymere mit stark verdünntem Ammoniak behandelt, anschließend wurde es mit destilliertem Wasser neutralgewaschen. Zuletzt wurde das Harz im Soxhlet mit Aethylalkohol extrahiert und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Elementaranalyse konnte kein Chlor nachweisen, d.h. die Spaltung verlief vollständig.

Analyse: Cl: negativ N: 11.87

3.28 Darstellung von Polystyrolsulfonsäurechlorid

Es wurde nach einer Vorschrift aus dem HOUBEN-WEYL (Bd. 14/2, S. 749) gearbeitet.

35 g Polystyrol (unvernetztes Perlpolymerisat, Korngröße 0.2-0.5 mm) wurden im Laufe von 30 min. in 100 ml Chlorsulfonsäure eingetragen. Nach 6 1/2 Stunden wurde das Reaktionsprodukt, um die überschüssige Chlorsulfonsäure zu entfernen, in 200 ml Eisessig gegeben. Nach dem Filtrieren wurde das Polymere mit abs. Aether gewaschen. Das Harz trocknete im Exsiccator über $P_4O_{10}$.

Ausbeute: 70 g

3.29 Darstellung von Polystyrolsulfonsäurehydrazid

70 g Polystyrolsulfonsäurechlorid wurden in einem Zeitraum von 60 min. in 400 ml Hydrazinhydrat (80 %ig) gegeben. Die Temperatur stieg dabei bis 40°C. Es wurde 16 Stunden weitergerührt und dann abgesaugt. Das Polymere wurde einen Tag lang im Säulenbetrieb mit destilliertem Wasser neutralgewaschen. Danach wurde es mit Alkohol und Aether gewaschen und im Exsiccator scharf getrocknet.
Ausbeute: 67 g

Analyse Ber. S: 16.17 N: 14.14
Gef. S: 14.83 N: 13.51

3.30 Darstellung von Poly-[o-chlorbenzaldehyd-(styrolsulfonsäure-hydrazon)]

4 g Polystyrolsulfonsäurehydrazid wurden in 100 ml Aethanol gegeben und 60 min. gerührt. Dann wurden 10 g o-Chlorbenzaldehyd, 10 ml Eisessig und 50 ml Wasser zugegeben. Nach 6-stündigem Rühren bei 65°C wurde das Harz abgesaugt und mit sehr viel Aethanol gewaschen. Anschließend wurde das Harz im Soxhlet-Apparat 12 Stunden mit Aether gewaschen, um überschüssigen o-Chlorbenzaldehyd restlos zu entfernen.
Ausbeute: 5.9 g

Analyse Gef. Cl: 8.32

Chlorgehalt des Reaktionsproduktes: 8.32 % (bei theoretischem Umsatz 11.06 %). Das bedeutet, daß 463 mg o-Chlorbenzaldehyd von 1 g Harz gebunden werden (theoretisch 708 mg).

3.31 Darstellung von Poly-[4-(2'.5'-dihydroxyphenylsulfonyl)-styrol]

1 g Polystyrolsulfonsäurehydrazid wurde 24 Stunden mit Dimethylsulfoxid behandelt. Das polymere Sulfonsäurehydrazid quoll dabei sehr stark. Dann wurde es abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Polymere wurde in ein Becherglas gegeben, mit 30 ml 1 n Salzsäure versetzt und 60 min. gerührt. Dazu

wurde eine Lösung von 1.1 g p-Benzochinon in 40 ml Wasser getropft und weitere 12 Stunden gerührt. Nach Absaugen des Harzes wurde es mit sehr viel Wasser, Aethanol und Aether (Säulerbetrieb) gewaschen. Zum Schluß wurde das Polymere einen Tag lang im Soxhlet-Apparat mit Aether gewaschen.
Ausbeute: 1.45 g
Die Analyse ergab einen Reststickstoffgehalt von 1.49 %.

3.32 Die Bestimmung der Redoxkapazität

Eine bekannte Menge des in der oxydierten Form vorliegenden Redoxharzes wurde in einer am oberen Rande gelochten G-1 Fritte mit ammoniakalischer Natriumdithionitlösung (5 %ig) reduziert. Die Fritte befand sich in einem kleinen Glaszylinder, der mit einem Gummistopfen geschlossen werden konnte. Nach 3 Tagen wurde die G-1 Fritte mit Hilfe eines Drahtes aus dem Glaszylinder herausgehoben und das darin befindliche Harz unter einer $CO_2$-Schutzatmosphäre mit ausgekochtem, $CO_2$-gesättigtem Wasser reduktionsmittelfrei gewaschen.

Nun wurde die Fritte mit Harz wieder in das Glasgefäß eingebracht und unter $CO_2$-Strom wurden 25 ml mit Stickstoff ausgekochter 0.1m Eisen-(III)-ammoniumsulfatlösung in 2n $H_2SO_4$ zugetropft. Nach zweitägigem Stehen wurde die Fritte herausgehoben und die darin befindliche Lösung ablaufen gelassen, die Menge der gebildeten Eisen-(II)-ionen wurde permanganometrisch bestimmt. Das in der Fritte befindliche Harz wurde erneut im Glaszylinder mit Eisen-(III)-ammoniumsulfatlösung behandelt. Dieser Wechsel erfolgte solange, bis keine Eisen-(II)-ionen mehr nachzuweisen waren. Die Redoxkapazität errechnete sich aus der Gesamtmenge des gebildeten Eisen-(II)-salzes durch Umrechnen auf 1 g Trockenharz.

3.33 1.3-Bis-(hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-benzol (VI)

6 g (0.023 Mol) Benzol-1.3-di-(sulfonsäurehydrazid) wurden in 3n Salzsäure unter Rühren gelöst. Dazu tropfte eine wässrige Lösung von 9.8 g (0.09 Mol) p-Benzochinon.

Es fiel eine stark gelb gefärbte Verbindung, die sich sehr bald entfärbte. Nach einer Stunde saugte man die Substanz ab, kristallisierte sie zweimal aus Aethanol-Wasser (30 : 70) um und erhielt eine weiße, kristalline Substanz. Ausbeute: 6.8 g (71 % d. Th.) Schmp.: 239°C.

$C_{18}H_{14}O_8S_2$ (422.42)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. | C: 51.18 | H: 3.34 | S: 15.18 |
| Gef. | C: 51.07 | H: 3.16 | S: 15.37 |

Massenspektrum für m/e
422 (6.0 %) $C_{18}H_{14}O_8S_2$, 390 (4.6 %) $C_{18}H_{14}O_6S_2$, 358 (3.0 %) $C_{18}H_{14}O_6S$, 313 (12.1 %) $C_{12}H_9O_6S_2$, 250 (69.7 %) $C_{12}H_{10}O_4S$, 115 (7.6 %) $C_6H_5O_3$, 110 (100 %) $C_6H_6O_2$, 108 (89.5 %) $C_6H_4O_2$

3.34 4-(Hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl (VII)

5 g (0.02 Mol) Biphenyl-4-sulfonsäurehydrazid wurden in 300 ml 3n Salzsäure unter Rühren gelöst. Eventuelle Rückstände wurden abfiltriert. Dazu tropfte eine wässrige Lösung von 4.5 g (0.042 Mol) p-Chinon. Nach 5-stündigem Rühren wurde die ausgefallene Substanz abgesaugt. Rohausbeute: 6.5 g (100 % d. Th.)

Die Substanz wurde in Aethanol gelöst und zweimal in der Siedehitze mit Aktivkohle behandelt. Das Filtrat wurde bis zur schwachen Trübung mit heißem, destilliertem Wasser versetzt. Beim Abkühlen kristallisierte die Verbindung in weißen Schuppen aus.
Ausbeute: 4.3 g (65.4 % d. Th.) Schmp.: 196-9°C

$C_{18}H_{14}O_4S$ (326.36)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. | C: 66.24 | H: 4.32 | S: 9.83 |
| Gef. | C: 66.14 | H: 4.49 | S: 9.90 |

3.35 4.4'-Bis-(hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl (VIII)

2 g (0.0059 Mol) Biphenyl-4.4'-di-(sulfonsäurehydrazid) wurden in 400 ml Wasser gegeben. Unter Rühren tropfte solange konzentrierte Salzsäure zu bis Lösung erfolgte. Danach wurde

die Lösung mit 500 ml destilliertem Wasser verdünnt. Nun wurden 2.7 g (0.025 Mol) p-Benzochinon in 150 ml Wasser zugesetzt. Nach einer Stunde wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde in Aethanol gelöst, am Rückfluß mit Aktivkohle gekocht und filtriert. Zu der heißen Lösung gab man destilliertes Wasser bis zur ganz schwachen Trübung. Es wurde nochmals zum Sieden erhitzt (evtl. filtriert) und langsam abgekühlt. Schöne, schwach rosa gefärbte Kristalle.
Ausbeute: 2.2 g (76 % d. Th.) Schmp.: 283-5°C

$C_{24}H_{18}O_8S_2$ (498.52)

Ber. C: 57.82 H: 3.64 S: 12.86
Gef. C: 57.98 H: 3.70 S: 12.98

3.36 4.4'-Bis-(chinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl (IX)

500 mg 4.4'-Bis-(hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl wurden mit 10 ml konz. Salpetersäure und 40 ml Wasser versetzt. Die Lösung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde abgesaugt und der Rückstand mit viel Wasser, Aethanol und Aether gewaschen. Ausbeute: 491 mg (100 % d.Th.)
Schmp.: 253-4°C (bei schnellem Aufheizen) IR-Spektrum: 1675 $cm^{-1}$ C=O-Bande.

$C_{24}H_{14}O_8S_2$ (494.48)

Ber. C: 58.29 H: 2.86
Gef. C: 58.14 H: 3.09

3.37 4.4'-Bis-(5.6-dichlorhydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl (X)

700 mg (0.0025 Mol) Biphenyl-4.4'-disulfinsäure wurden in 60 ml Wasser aufgeschlämmt. Unter Rühren tropfte eine wässrige Lösung von 875 mg (0.005 Mol) 2.3-Dichlorchinon in 40 ml Wasser zu. Es fiel sofort eine weiße Substanz. Ausbeute (ohne Umkristallisation): 1.1 g (69.6 % d.Th.)

Zur Umkristallisation wurde die Substanz in wenig Dimethylsulfoxid bei Zimmertemperatur gelöst. Dann wurde dest.

Wasser bis zur ganz schwachen Trübung zugegeben. Im Kühlschrank kristallisierte die Substanz langsam aus.
Ausbeute: 0.84 g (= 53.2 % d. Th.) Schmp.: > 300°C (die Verbindung wurde langsam schwarz).

$C_{24}H_{14}Cl_4O_8S_2$ (636.35)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. | C: 45.29 | H: 2.22 | S: 10.08 |
| Gef. | C: 45.42 | H: 2.17 | S: 10.33 |

3.38 4.4'-Bis-(5.6-dichlorchinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl (XI)

46 mg 4.4'-Bis-(5.6-dichlorhydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl wurden mit 1.25 ml konz. $HNO_3$ und 3.75 ml Wasser versetzt. Die Lösung wurde 40 min. bei Raumtemperatur gerührt, dann abgesaugt und der Rückstand mit viel Wasser und Aethanol gewaschen. Schmp.: ab 230°C langsame Zersetzung.
Ausbeute: 30 mg (= 65.7 % d. Th.) IR-Spektrum: 1685 $cm^{-1}$ C=O-Bande.

$C_{24}H_{10}Cl_4O_8S_2$ (632.32)

| | | |
|---|---|---|
| Ber. | C: 45.58 | H: 1.59 |
| Gef. | C: 45.54 | H: 1.93 |

3.39 4.4'-Bis-(5.6-dimethylhydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl (XII)

700 mg (0.0025 Mol) Biphenyl-4.4'-disulfinsäure wurden unter Rühren in 60 ml Wasser gegeben und mit einer wässrigen Lösung von 700 mg (0.0052 Mol) 2.3-Dimethylchinon in 50 ml dest. Wasser vereinigt. Zur besseren Lösung des Chinons wurden einige Milliliter Eisessig zugesetzt. Nach einstündigem Rühren wurde die leicht gelbe Verbindung abgesaugt.

Die Umkristallisation erfolgte aus verdünntem Aethanol.
Ausbeute: 1.25 g (90.9 % d. Th) Schmp.: 307°C (schnelles Aufheizen)

$C_{28}H_{26}O_8S_2$ (554.62)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. | C: 60.63 | H: 4.73 | S: 11.55 |
| Gef. | C: 60.82 | H: 4.82 | S: 11.54 |

3.40 4.4'-Bis-(5.6-dimethylchinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl (XIII)

500 mg 4.4'-Bis-(5.6-dimethylhydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl wurden in 8 ml Eisessig aufgeschlämmt und auf dem Wasserbad erwärmt. Es erfolgte keine Lösung. Dazu tropfte die entsprechende Menge $CrO_3$ in wenig Wasser. Nach einigen Minuten bildete sich ein knallgelbes Produkt. Nach Verdünnung mit 50 ml Wasser wurde die Verbindung abgenutscht und getrocknet. Bei Umkristallisation aus trockenem Benzol wurden gelbe Kristalle erhalten. In trockenem Zustand ist die Substanz unbegrenzt haltbar. Unter dem Einfluß von Feuchtigkeit verfärben sich die Kristalle langsam dunkelbraun.
Ausbeute : 300 mg (60 % d. Th.) Schmp.: 235-6°C

$C_{28}H_{22}O_8S_2$ (550.59)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. | C: 61.08 | H: 4.03 | S: 11.65 |
| Gef. | C: 61.04 | H: 4.23 | S: 11.42 |

3.41 Oxydation von XII mit Salpetersäure

500 mg 4.4'-Bis-(5.6-dimethylhydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl wurden über Nacht unter Rühren mit 20 ml konz. Salpetersäure und 50 ml Wasser behandelt. Das stark gelbe Produkt wurde abgesaugt und sehr gründlich mit Wasser gewaschen. Anschließend Trocknung über $H_2SO_4$. Das Rohprodukt wurde aus trockenem Benzol umkristallisiert. Ausbeute: 360 mg (72.6 % d.Th.). Die Analyse auf Stickstoff war negativ.
Das IR-Spektrum dieser Substanz war mit dem IR-Spektrum der durch Chromsäureoxydation erhaltenen Substanz identisch.

3.42 4.4'-Bis-(3.5.6-trimethylhydrochinonyl-(2)-sufonyl)-biphenyl (XIV)

3 g (0.011 Mol) Biphenyl-4.4'-disulfinsäure wurden in 100 ml dest. Wasser aufgeschlämmt. Dazu tropfte eine Lösung von 3.1 g (0.022 Mol) Trimethylchinon-(1.4) in 10 ml Eisessig und 50 ml Wasser. Es wurde 18 Stunden gerührt. Dann wurde die Substanz abzentrifugiert und in Eisessig gelöst.

Durch Zugabe von Wasser fiel die Verbindung langsam aus. Ein anderes Lösungsmittel zur Umkristallisation wurde nicht gefunden. Ausbeute: 1.1 g (17.8 % d. Th.) Schmp.: 143-5°C

$C_{30}H_{30}O_8S_2$ (582.67)

Ber. C: 61.84 H: 5.19 S: 11.01
Gef. C: 61.89 H: 5.22 S: 10.68

3.43 4.4'-Bis-(naphthohydrochinon-(1.4)-yl-(2)-sulfonyl)-biphenyl (XV)

1.5 g (0.0053 Mol) Biphenyl-4.4'-disulfinsäure wurden mit 150 ml dest. Wasser versetzt. Dann wurde eine wässrige Lösung von 1.68 g (0.011 Mol) Naphthochinon in 100 ml Wasser zugegeben. Zur besseren Lösung des Naphthochinons wurden einige Milliliter Eisessig zugesetzt. Unter Rühren bildete sich nach kurzer Zeit eine gallertartige Masse. Nach 60 min. wurde die Verbindung durch Zentrifugieren abgetrennt und aus Aethanol umkristallisiert.
Ausbeute: 1.7 g (53.4 % d. Th.) Schmp.: 222-3°C

$C_{32}H_{22}O_8S_2$ (598.63)

Ber. C: 64.20 H: 3.70 S: 10.71
Gef. C: 64.25 H: 3.78 S: 10.74

3.44 4.4'-Bis-(hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-diphenylmethan (XVI)

2 g (0.0056 Mol) Diphenylmethan-4.4'-di-(sulfonsäurehydrazid) wurden in 200 ml halbkonzentrierter Salzsäure aufgeschlämmt und kurze Zeit erwärmt. Nach Zugabe von 800 ml dest. Wasser wurde von geringen Rückständen abfiltriert. Zu der klaren Lösung tropfte langsam eine wässrige Lösung von 2.5 g (0.023 Mol) p-Chinon in 50 ml Wasser. Ein großer Teil des Reaktionsproduktes klumpte zu einer braunen Masse zusammen, ein kleinerer Teil fiel nach einiger Zeit flockig. Umkristallisiert wurde aus Aethanol-Wasser. Wunderschöne rosa Nadeln. Ausbeute: 1.6 g (55.7 % d. Th.).
Schmp.: 200-2°C

$C_{25}H_{20}O_8S_2$ (512.54)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. | C: 58.58 | H: 3.93 | S: 12.51 |
| Gef. | C: 58.47 | H: 3.72 | S: 12.63 |

3.45 4.4'-Bis-(hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-diphenylsulfon (XVII)

13 g (0.032 Mol) Diphenylsulfon-4.4'-di-(sulfonylhydrazid) wurden in einem Liter 3n Salzsäure suspendiert und 30 min. gerührt. Die Substanz löste sich nicht. Darauf wurden aus einem Tropftrichter 14 g (0.13 Mol) p-Benzochinon in 150 ml Wasser zugegeben. Nach vierstündigem Rühren wurde der Niederschlag abgenutscht und gründlich mit Wasser gewaschen.

Zur Umkristallisation wurde die Substanz in 500 ml Aethanol und 50 ml Aceton gelöst. Unter Zusatz von Aktivkohle wurde die Lösung einige Zeit am Rückfluß gekocht und dann filtriert. Die klare Lösung wurde im Kühlschrank abgekühlt. Der aus dieser Lösung fallende geringe Niederschlag war unumgesetztes Hydrazid, das abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde auf ca. 250 ml eingeengt und in der Siedehitze wurden 75 ml Wasser zugesetzt. Beim Abkühlen fielen schwach rosa gefärbte Kristalle. Schmp.: 289-291°C.
Ausbeute: 3 g (16.7 % d. Th.)

$C_{24}H_{18}O_{10}S_3$ (562.58)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. | C: 51.24 | H: 3.22 | S: 17.10 |
| Gef. | C: 51.24 | H: 3.31 | S: 17.15 |

3.46 2.7-Bis-(hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-fluoren (XVIII)

12.5 g (0.035 Mol) Fluoren-2.7-di-(sulfonylhydrazid) wurden in ca. zwei Litern 3n Salzsäure unter leichtem Erwärmen gelöst. In diese Lösung tropfte eine Suspension von 15.5 g (0.144 Mol) p-Benzochinon in 150 ml Wasser. Unter kräftigem Rühren war die Reaktion nach 90 min. beendet. Das Rohprodukt wurde abgesaugt und getrocknet.
Ausbeute: 13.3 g.
Zur Reinigung wurde es in 800 ml Essigester gelöst.

Ein unlöslicher geringer Rückstand von Fluoren-2.7-di-(sulfonylhydrazid) wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde etwas eingeengt und durch Zusatz von Petroläther fielen nach einigen Tagen schöne Kristalle. Ausbeute: 10.8 g (60 % d. Th.) Schmp.: 254-7°C

$C_{25}H_{18}O_8S_2$ (510.53)

Ber. C: 58.81 H: 3.55 S: 12.56
Gef. C: 58.87 H: 3.47 S: 12.49

3.47 4-(Hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-benzophenon (XIX)

1 g (0.0036 Mol) Benzophenon-4-sulfochlorid wurde zum Benzophenon-4-sulfonsäurehydrazid umgesetzt. Diese Verbindung wurde gleich in 60 ml Wasser und 60 ml konzentrierter Salzsäure aufgeschlämmt und auf ca. 75°C erwärmt. Nach 15 min. wurde filtriert und mit 200 ml Wasser verdünnt. Bei Zugabe von 0.8 g (0.0074 Mol) Benzochinon in 30 ml Wasser fiel eine weiße Substanz. Ausbeute: 700 mg (55 % d.Th., bez. auf Benzophenon-4-sulfochlorid). Die Substanz wurde aus verdünntem Aethanol dreimal umkristallisiert. Schmp.: 179-80°C.

$C_{19}H_{14}O_5S$ (354.37)

Ber. C: 64.39 H: 3.98 S: 9.05
Gef. C: 64.49 H: 3.90 S: 9.09

3.48 Benzophenon-4-sulfochlorid (XX)

10 g (0.051 Mol) 4-Amino-benzophenon wurden in 25 ml Wasser aufgekocht und mit 5 ml konzentrierter Salzsäure versetzt, dabei löste sich der grießförmige Brei. Jetzt wurden 20 ml Eiswasser und 5 ml konz. Salzsäure zugefügt. Die Mischung wurde mit Eis auf 0-3°C gekühlt und mit 3.7 g Natriumnitrit in 7.5 ml Wasser diazotiert. Es entstand eine klare gelbe Lösung. Falls die Lösung nicht klar war, wurde sie filtriert. Das Filtrat wurde mit 38 ml konz. Salzsäure versetzt und schnell auf 30°C erwärmt. Nun wurde rasch eine Lösung von 75 ml Eisessig, in der 36 g $SO_2$ gelöst und 2.8 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ suspendiert waren, zum Filtrat gegeben. Unter leb-

hafter Stickstoffentwicklung fiel das Benzophenon-4-sulfochlorid aus. Nach einer Stunde war die Reaktion beendet. Die Reaktionstemperatur betrug 35°C.

Die Reaktionsmischung wurde mit der dreifachen Menge Eiswasser verdünnt. Nach dem Absaugen wurde die Substanz mit Eiswasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus Aether umkristallisiert.
Ausbeute: 10.3 g (72.4 % d. Th.) Schmp.: 86-8°C

$C_{13}H_9ClO_3S$ (280.74)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. | C: 55.61 | H: 3.23 | S: 11.42 |
| Gef. | C: 55.47 | H: 3.26 | S: 11.55 |

3.49 Benzophenon-4-sulfonsäurehydrazid (XXI)

1 g (0.0036 Mol) Benzophenon-4-sulfochlorid wurde in 10 ml THF gelöst. Unter kräftigem Rühren tropfte die Lösung in 20 ml 50 %ige Hydrazinhydratlösung (hergestellt aus 80 %iger Hydrazinhydratlösung). Nach 3 Stunden wurde der Niederschlag abgesaugt und mit sehr viel dest. Wasser gewaschen. Trocknung über $P_4O_{10}$. Eine Umkristallisation der Substanz war nicht notwendig.
Ausbeute: 0.5 g (50.7 % d. Th.) Schmp.: 134-6°C

$C_{13}H_{12}N_2O_3S$ (276.31)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. | C: 56.51 | H: 4.38 | S: 11.61 |
| Gef. | C: 56.49 | H: 4.47 | S: 11.74 |

3.50 Diphenylsulfon-4.4'-di-(sulfonylhydrazid) (XXII)

20 g (0.05 Mol = 0.1 Mol $SO_2Cl$-Gruppen) Diphenylsulfon-4.4'-di-(sulfonylchlorid) wurden in THF gelöst. Diese Lösung wurde langsam unter Rühren in eine 50 %ige Hydrazinhydratlösung getropft, die aus 15 ml (0.25 Mol) Hydrazinhydratlösung (80 %ig) und 9 ml Wasser bereitet wurde. Nach 3-stündigem Rühren wurde das gebildete Hydrazid abgesaugt, reichlich mit dest. Wasser gespült und über $H_2SO_4$ getrocknet. Eine Umkristallisation der Verbindung war nicht notwendig. Außerdem erfolgte dabei meist Zersetzung der Substanz.

Ausbeute: 10 g (51 % d.Th.) Schmp.: 214°C (Verpuffung)

$C_{12}H_{14}N_4O_6S_3$ (406.46)

Ber. C: 35.45 H: 3.47 N: 13.79
Gef. C: 35.68 H: 3.38 N: 13.62

3.51 Fluoren-2.7-di-(sulfonylhydrazid) (XXIII)

39 g (0.108 Mol = 0.216 Mol $SO_2Cl$-Gruppen) Fluoren-2.7-di-(sulfochlorid) wurden in THF gelöst. Unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser wurde die Lösung in eine 50 %ige Hydrazinhydratlösung getropft. Die Hydrazinlösung wurde aus 40 ml (0.66 Mol) Hydrazinhydrat (80 %ig) und 24 ml dest. Wasser bereitet. Das kristallin ausfallende Hydrazid wurde abgenutscht, mit THF und reichlich dest. Wasser gewaschen und über $P_4O_{10}$ getrocknet. Die Substanz brauchte nicht umkristallisiert zu werden.
Ausbeute: 33.5 g (88 % d.Th.) Schmp.: - (Zersetzung)

$C_{13}H_{14}N_4O_4S_2$ (354.40)

Ber. C: 44.05 H: 3.98 N: 15.80
Gef. C: 44.29 H: 3.67 N: 15.53

3.52 Biphenylthiosulfonsäure-S-biphenylester

4.6 g Biphenyl-4-sulfonylchlorid wurden in 90 ml Eisessig bei Raumtemperatur gelöst. Unter Rühren der Lösung wurde 1.5 g Zinkstaub in kleinen Anteilen zugegeben. Die Temperatur lag bei 25°C. Nach 1-stündigem Rühren wurden zu der Lösung 15 ml konz. Salzsäure und dann langsam 15 ml Wasser gegeben. Jetzt wurde auf 80°C erhitzt. Beim Abkühlen der Lösung fiel ein weißer Niederschlag. Er wurde abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde in Aethanol aufgenommen und in der Wärme mit A-Kohle behandelt. Im Filtrat fielen beim Abkühlen schöne Kristalle vom Schmelzpunkt 177-8°C. Ausbeute: 0.8 g

$C_{24}H_{18}O_2S_2$ (402.52)

Ber. C: 71.51 H: 4.51 S: 15.93
Gef. C: 71.35 H: 4.99 S: 15.78

### 3.53 Die potentiometrische Titration

Die Untersuchung der Redoxsysteme mittels der potentiometrischen Titration erfolgte in einer bei MANECKE und FÖRSTER (12) ausführlich beschriebenen Apparatur.

Als Lösungsmittel wurde Eisessig/Wasser (2:1, Vol.) benutzt. Der pH-Wert des Eisessig-Wasser-Gemisches im Verhältnis 2:1 wurde mit einer Glaselektrode zu pH = 0.775 bestimmt.

Verbindung XV wurde oxydativ mit einer 0.01 n Kaliumdichromatlösung in Eisessig/Wasser (2:1) titriert.

In das gemantelte, mit Reinstickstoff (Fa.Osram) gespülte Titriergefäß wurden 6.5 mg des Hydrochinons XV und 150 ml wässriger Eisessig (100 ml Eisessig und 50 ml Wasser) gegeben. Mittels eines Magnetrührers wurde die Meßlösung gerührt, die Meßtemperatur wurde bei 20°C gehalten. Das Oxydationsmittel wurde tropfenweise in die Meßlösung gegeben, und das sich an zwei blanken Platinelektroden gegen eine gesättigte Kalomelelektrode einstellende Potential wurde mit einem Gleichstrommeßverstärker der Firma Knick (Berlin-Zehlendorf) gemessen. Nach jeder Oxydationsmittelzugabe mußte einige Zeit gewartet werden, bis das Potential der Lösung konstant war.

Aus der Titrationskurve ließ sich bei 50 % Oxydation für den pH-Wert der Meßlösung das Mittelpunktspotential entnehmen. Für die Umrechnung des Mittelpunktspotentials auf pH = 0 wurde der Term $\frac{RT}{F} \ln [H^+] = -59.23 \cdot pH$ (mV) und für die gesättigte Kalomelelektrode der Wert von +249.0 mV bei 20°C verwendet.

Da die neuen Verbindungen bis auf Substanz XV im System Eisessig/Wasser nicht vermessen werden konnten, wurden die Redoxsysteme nach einer neuen Methode (63) in reinem Eisessig vermessen. Die Titrationsapparatur war die oben genannte.

Als Lösungsmittel diente Eisessig der Fa. Merck, der 0.2 m an Ammoniumacetat (Leitsalz) war ("pH = 1.7 $\pm$ 0.02"). Das Ammoniumacetat wurde vor seiner Verwendung bei 40°C im Vakuum getrocknet.

Mittels eines Thermostaten wurde die gesamte Meßanordnung bei 20°C gehalten.

Als Meßelektrode diente eine Graphitelektrode, wie sie in der Literatur (63) schon beschrieben wurde. Die Elektrode konnte aus einem passenden Glasrohr und einem Graphitstift selbst gebaut werden. Der Graphitstab höchster Reinheit[1] (Länge 15 mm) wurde mit Hilfe eines in Essigsäure beständigen Schlauches[2] mit dem Glasrohr verbunden. Nun wurde in das Glasrohr eine geringe Menge reinen Quecksilbers gegeben. In das Quecksilber tauchte als Ableitung ein Platindraht (Länge 2 cm), der an ein abgeschirmtes Kupferkabel gelötet war. Die Gegenelektrode war eine gesättigte Kalomelelektrode.

Eine 0.01 n Bleitetraacetatlösung in wasserfreiem Eisessig diente in allen Fällen als Oxydationsmittel.

### 3.54 Die Wechselstrompolarographie

Das Meßgerät war ein Polarecord E 261 R der Firma Metrohm AG, Herisau, Schweiz.

Als Lösungsmittel diente eine Lösung von 0.1 m Kaliumacetat, 0.1 m Eisessig in 50 %igem Aethanol. Der pH-Wert wurde mit Hilfe einer Glaselektrode zu 5.68±0.02 bei 20°C bestimmt.

Die Meßzelle war mit einer Quecksilbertropfelektrode, einer Wolframhilfselektrode und einer Silber/Silberchloridelektrode (Bezugselektrode) ausgerüstet. Zur Messung wurden 25 ml des Puffers und ca. 5 mg der Verbindung XV in die Meßzelle gegeben. Zur Entfernung des Sauerstoffs wurde die Zelle einige Minuten mit Reinstickstoff gespült. Nun wurde polarographiert. Das über einen Schreiber aufgenommene Wechselstrompolarogramm zeigte bei + 9.7 mV einen Peak. Die Modulationsspannung betrug 30 mV.

Für die Umrechnung auf pH=0 wurde der Term $\frac{RT}{F} \ln [H^+] = -59.23 \cdot$ pH (mV) sowie für die gesättigte Silber/Silberchloridelektrode der Wert von + 199 mV verwendet.

---

[1] EK 586 (Graphit höchster Reinheit) Ringsdorf-Werke, Bad Godesberg

[2] Elkosil-Schlauch
Elkoflex Isolierschlauchfabrik, Berlin 21

## 4. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, neue Derivate des Polystyrols mit reaktiven Gruppen darzustellen. Diese Derivate wurden durch Reaktion am Polymeren wie auch durch Polymerisation entsprechender Monomerer gewonnen.

Um durch Polymerisation eines vinylgruppenhaltigen Monomeren zu einem einheitlich aufgebauten Polymeren mit Formazangruppen zu gelangen, wurde 1.5-Diphenyl-3-(p-vinylphenyl)-formazan I dargestellt. Das Vinylformazan I konnte mit Hilfe von N-Bromsuccinimid zum entsprechenden Tetrazoliumbromid oxydiert werden.

Die Polymerisation von 1.5-Diphenyl-3-(p-vinylphenyl)-formazan I führte zu einem Polymeren, das aber auf Grund seiner völligen Unlöslichkeit und Unquellbarkeit nicht weiter untersucht werden konnte.

Bei der ESR-Untersuchung des polymeren Formazans wurde eine relativ hohe spezifische Spinkonzentration von $1.0 \cdot 10^{19}$ spins $g^{-1}$ bei einer Linienbreite von 15.8 Oe ermittelt.

Polymere Pyridazone wurden bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. Die besondere Reaktivität des vierständigen Chloratoms im Pyridazonring ließ ein Makromolekül mit Pyridazonsubstituenten als Reaktionspartner für nucleophile Substanzen geeignet erscheinen.

Deshalb wurde 1-(3-Vinylphenyl)-4.5-dichlorpyridazon II synthetisiert. Das neue Monomere wurde auf seine Homo- und Copolymerisierbarkeit orientierend untersucht. Die Ergebnisse dieser orientierenden Polymerisationsversuche führten zur Darstellung einer Reihe von 1-(3-vinylphenyl)-4.5-dichlorpyridazonhaltigen Copolymeren.

Zur weiteren Untersuchung wurde ein dichlorpyridazonhaltiges Polymeres (Harz Nr. 6) mit Natronlauge, Anilin, Ammoniak und Hydrazinhydrat umgesetzt, dabei sollten bei den im Polymeren enthaltenen Pyridazoneinheiten die Chloratome

in 4-Stellung nucleophil ausgetauscht werden. Aus den analytisch ermittelten Chlorwerten nach jeder Reaktion konnte der Umsatz berechnet werden.

Nach Behandlung des Polymeren mit Natronlauge wurde ein Umsatz von maximal 48.5 % erzielt. Bei der Reaktion des Harzes mit Anilin bzw. Ammoniak wurden Umsätze von 47.5 % und 40.5 % festgestellt. Die Einwirkung von Hydrazinhydrat in geringem Ueberschuß auf Harz Nr. 6 führte zu einem Umsatz von ca. 65 %. Wurde das Polymere mit Hydrazinhydrat in sehr starkem Ueberschuß behandelt, war eine Abspaltung des Chlors auch in 5-Stellung festzustellen. Dies ließ sich nur dadurch erklären, daß durch überschüssiges Hydrazin der Pyridazonring reduktiv enthalogeniert wurde.

Um zu beweisen, daß bei der Umsetzung von 1-(3-Vinyl-phenyl)-4.5-dichlorpyridazon II mit Hydrazinhydrat in geringem Ueberschuß eine Abspaltung des fünfständigen Chloratoms nicht erfolgte, wurde 1-(3-Vinyl-phenyl)-4-hydrazino-5-chlorpyridazon-(6) erstmals hergestellt.

Als weiteres Pyridazonderivat gelang es 1-(p-Bromäthyl-phenylsulfonyl)-4.5-dichlorpyridazon-(6) V zu synthetisieren. Die Ausgangssubstanz zur Darstellung von Verbindung V war das 4-(ß-Bromäthyl)-benzolsulfonsäurehydrazid III. Diese Substanz III konnte aus 4-(ß-Bromäthyl)-benzolsulfochlorid und Hydrazinhydrat neu hergestellt werden.

Die Abspaltung von Bromwasserstoff aus 1-(p-Bromäthyl-phenylsulfonyl)-4.5-dichlorpyridazon-(6) V zur Darstellung der

entsprechenden Vinylverbindung gelang nicht.

Um durch Reaktion eines bifunktionellen Pyridazonderivates mit einem Diamin ein Polymeres darstellen zu können, wurde 4.4'-Bis-(4.5-dichlorpyridazonyl-(1)-sulfonyl)-biphenyl hergestellt. Die Versuche durch Umsetzung dieser Verbindung mit einem Diamin zum Makromolekül zu gelangen, waren nicht erfolgreich.

Eine Aufgabe im Rahmen dieser Arbeit lag darin, neue Polymere mit carbonylaktiven Gruppen zu synthetisieren. Als neues Carbonyl-Austauscher-Harz wurde das Poly-(vinylphenylsemicarbazid) synthetisiert. Die Synthese erfolgte durch Reaktion von Poly-(isocyanatstyrol) mit überschüssigem Hydrazinhydrat. Das neue Polymere wurde durch Messung der Austauschkapazität charakterisiert. Es hat ein Aldehydbindungsvermögen von maximal 2 mÄq pro Gramm Harz. Die Abnahme der Kapazität nach vier Zyklen war gering.

Außerdem konnte das in der Literatur noch nicht beschriebene carbonylaktive Polystyrolsulfonsäurehydrazid hergestellt werden. Dazu wurden Polystyrolsulfonsäurechlorid und überschüssiges Hydrazinhydrat zur Reaktion gebracht. Polystyrolsulfonsäurehydrazid hatte ein Aldehydbindungsvermögen von 3.3 mÄq pro Gramm eingesetztes Harz (theor.: 5.03 mÄq/g, berechnet für reines Polystyrolsulfonsäurehydrazid).

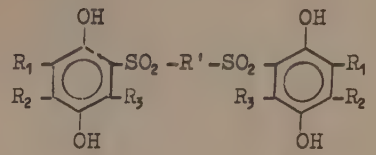
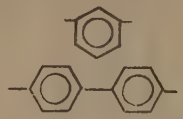
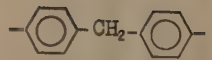
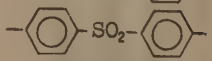
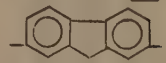
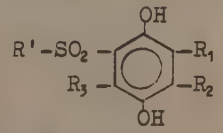
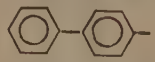
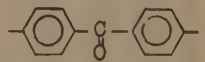
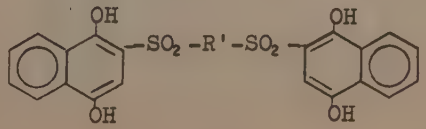
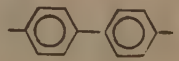
Durch Umsetzung von Polystyrolsulfonsäurehydrazid mit p-Benzochinon konnte nach der Reaktion von BORSCHE und FRANK (9) Poly-[4-(2'.5'-dihydroxyphenyl-sulfonyl)-styrol] dargestellt werden, das durch Messung der Redoxkapazität charakterisiert

wurde. Die Redoxkapazität betrug 6.09 mÄq pro Gramm Harz (theor.: 7.25 mÄq/g). Beim zweiten Redoxzyklus betrug sie noch 4.75 mÄq/g Harz.

Um Hinweise für das Redoxverhalten von Polymeren auf der Basis von Poly-[4-(2'.5'-dihydroxyphenyl-sulfonyl)-styrol] zu erhalten, wurden niedermolekulare, molekulareinheitliche Modellsubstanzen dargestellt und diese potentiometrisch vermessen.

In der folgenden Tabelle 10 werden die in dieser Arbeit dargestellten neuen Verbindungen angegeben. Diese wurden im Hinblick auf ihre Redoxeigenschaften untersucht. Die Einflüsse der Substituenten an den Hydrochinonkernen waren dabei von besonderem Interesse.

Tabelle 10

| Formeltyp | Nr. | $R_1$ | $R_2$ | $R_3$ | R' |
|---|---|---|---|---|---|
|  | VI | H | H | H |  |
| | VIII | H | H | H | |
| | X | Cl | Cl | H | " |
| | XII | $CH_3$ | $CH_3$ | H | " |
| | XIV | $CH_3$ | $CH_3$ | $CH_3$ | " |
| | XVI | H | H | H |  |
| | XVII | H | H | H |  |
| | XVIII | H | H | H |  |
|  | VII | H | H | H |  |
| | XIX | H | H | H |  |
|  | XV | - | - | - |  |

Im Verlauf der präparativen Arbeiten zur Darstellung der Modellsubstanzen wurden folgende Sulfonsäurehydrazide erstmals dargestellt:

Benzophenon-4-sulfonsäurehydrazid XXI,
Diphenylsulfon-4.4'-di-(sulfonylhydrazid) XXII,
Fluoren-2.7-di-(sulfonylhydrazid) XXIII.

Diese Verbindungen dienten als Ausgangssubstanzen für die Redoxsysteme XIX, XVII und XVIII.

Weiterhin wurden Versuche zur Oxydation der genannten Modellsubstanzen durchgeführt. So konnte 4.4'-Bis-(5.6-dimethylhydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl mit Hilfe der Chromsäureoxydation in die Chinonform XIII überführt werden. Die anderen Verbindungen konnten nach dieser Methode nicht oxydiert werden.

Die Beständigkeit des 4.4'-Bis-(5.6-dimethylchinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyls XIII während der Umkristallisation war stark vom Wassergehalt des Benzols abhängig. In trockenem Zustand war Substanz XIII unbegrenzt haltbar.

Auf der Suche nach weiteren Oxydationsmitteln für diese Substanzen wurde auch die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure untersucht. Es zeigte sich, daß dieses Oxydationsmittel zur Oxydation der Modellsubstanzen geeignet war. So wurden 4.4'-Bis-(5.6-dimethylhydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl XII, 4.4'-Bis-(hydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl VIII und 4.4'-Bis-(5.6-dichlorhydrochinonyl-(2)-sulfonyl)-biphenyl X durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei Raumtemperatur in ihre Chinonformen (XIII, IX, XI) übergeführt.

Die in Tabelle 10 aufgeführten Verbindungen wurden bis auf Substanz XVIII potentiometrisch vermessen. Als Lösungsmittel für die zu vermessenden Substanzen diente in allen Fällen reiner Eisessig (Fa. Merck). Die gemessenen Mittelpunkts- und Indexpotentiale sind in Tabelle 7 (vgl. S.43) zusammengefaßt.
Das Potential von 4.4'-Bis-(naphthohydrochinon-(1.4)-yl-(2)-sulfonyl)-biphenyl XV wurde auch wechselstrompolarographisch ermittelt.

## 5. Literaturverzeichnis


1) U.S.P. 2 851 445 (9.9.1958). Erf. H.S.BLOCH.
2) R.F.EVANS, J.I.JONES, Chem.and Ind. (London)(1958), 915.
3) S.SEVCIK, O.WICHTERLE, J.PESKA, Collect.czechoslov.chem. Commun. 29(1964) 464-477
4) W.KERN, T.HUCKE, R.HOLLÄNDER, R.SCHNEIDER, Makromolekulare Chem. 22 (1957) 31; 22 (1957) 39.
5) S.EMOTO, K.NAMIKI, M.ANDO, Jap. Pat. 14 790 (1960); C.A. 55 (1961) 13911.
6) M.SUGIHARA, N.OKAMATO, Kagaku to Kogyo 33 (1959) 343; C.A. 55 (1961) 3105.
7) M.SUGIHARA, J.MATSUISHI, Kagaku to Kogyo 33 (1959) 450; C.A. 55 (1961) 3106.
8) B.VERUOVIC, Chem. Prumysl 17/42 (1967) 21.
9) W.BORSCHE, R.FRANK, Liebigs Ann.Chem. 450 (1926) 75.
10) I.H.SPINNER, J.YANNOPOULOS, W.METANOMSKI, Canad.J.Chem. 39 (1961) 2529.
11) I.H.SPINNER, W.D.RAPER, W.METANOMSKI, Canad.J.Chem. 41 (1963) 483-494.
12) G.MANECKE, H.J.FÖRSTER, Makromolekulare Chem. 52 (1962)147.
13) G.MANECKE, H.J.PANOCH, Makromolekulare Chem. 96 (1966) 1.
14) G.MANECKE, H.J.BEYER, Makromolekulare Chem. 105 (1967) 59.
15) G.MANECKE, R.MÖLLEKEN, Makromolekulare Chem. 105 (1967) 73.
16) G.MANECKE, D.ZERPNER, Makromolekulare Chem. 108 (1967) 198.
17) R.E.MOSER, H.G.CASSIDY, J.org.Chem. 30 (1965) 2602.
18) S.E.HUNT, A.S.LINDSEY, J.Chem.Soc.(London) (1962) 4550.
19) H.v.PECHMANN, Ber.dtsch.chem.Ges. 25 (1892) 3175.
20) E.BAMBERGER, E.WHEELRIGHT, Ber.dtsch.chem.Ges. 25 (1892) 3201.
21) H.v.PECHMANN, P.RUNGE, Ber.dtsch.chem.Ges. 27 (1894) 2920.
22) R.KUHN, D.JERCHEL, Ber.dtsch.chem.Ges. 74 (1941) 948.
23) R.C.SCHULZ, R.HOLLÄNDER, W.KERN, Makromolekulare Chem. 40 (1960) 16.
24) R.H.WILEY, P.H.HOBSON, J.Amer.chem.Soc.71 (1949) 2429.
25) HOUBEN-WEYL, Bd. 10/3, 639
26) M.KINOSHITA, R.C.SCHULZ, Makromolekulare Chem. 111 (1968) 137-45.

27) R.KUHN, W.MÜNZING, Ber.dtsch.chem.Ges. 86 (1953) 858.
28) H.BESTIAN, Liebigs Ann. Chem. 566 (1950) 210.
29) A.BYSTRYCKI, H.SIMONIS, Ber.dtsch.chem.Ges. 32 (1899) 534.
A.BYSTRYCKI, C.HERBST, Ber.dtsch.chem.Ges. 34 (1901) 1010.
30) D.T.MOWRY, J.Amer.chem.Soc. 75 (1953) 1909.
U. S. P. 2 628 181(13.4.1949), Erf. D.T.MOWRY.
T.KURAISHI, Chem.pharmac.Bull. (Tokyo) 4 (1956) 497.
31) K.DURY, Angew. Chem. (1965) 282-290.
32) Franz.Pat. 1321 672 (24.3.1962), Erf. F.REICHENEDER, K.DURY, A.FISCHER.
33) C.L.ARCUS, R.E.SCHAFFER, J.chem.Soc. (1958) 2428.
34) L.HORNER, H.STÖHR, Ber.dtsch.chem.Ges. 86 (1953) 1073.
35) A.SONN, Liebigs Ann.Chem. 518 (1935) 290.
36) K.MEIER, Helv.chim.Acta 37 (1954) 523.
37) K.DURY, Angew.Chem. 77 (1965) 282.
38) D.B.P. 1 135 115 (25.6.1959), BASF, Erf. H.R.HENSEL, H.BAUMANN, K.DURY, W.FEDERKIEL,
39) Angew. Chem. 77 (1965) 287.
40) R.N.CASTLE et al., J.pharmac.Sci. 52 (1963) 539.
41) D.KLAMANN, G.HOFBAUER, Ber.dtsch.chem.Ges. 86 (1953) 1246.
S.SCARLES, S.NUKINA, Chem.Reviews 59 (1959) 1077.
42) H.BRANDENBERGER, Helv.chim.Acta 40 (1957) 61.
43) G.MANECKE, S.SINGER, Makromolekulare Chem. 37 (1960) 119.
44) W.SIEFKEN, Liebigs Ann. Chem. 562 (1949) 99.
45) Th.CURTIUS, T.S.HOFMANN, J.prakt.Chem. 53 (1896) 513.
46) DAS. 1 041 690 (1954), Farbf. BAYER, Erf.W.HAGGE, M.QUAEDVLIEG, H.SEIFERT.
47) F.LORENZEN, J.prakt.Chem. [2] 58 (1898) 160.
48) L.F.FIESER, J.Amer.chem.Soc. 52 (1930) 4915.
L.F.FIESER, M.A.PETERS, J.Amer.chem.Soc. 53 (1931) 793.
A.E.CAMERON, J.physic.Chem. 42 (1938) 1217.
49) G.MANECKE, Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges. physik.Chem. 57 (1953) 189.
50) T.POSNER, Liebigs Ann.Chem. 336, 85
51) O.DIMROTH, L.KRAFT, K.AICHINGER, Liebigs.Ann.Chem. 545 (1940) 124,
52) O.HINSBERG, Ber.dtsch.chem.Ges. 27 (1894) 3259; 28 (1895) 1315

53) A.CORBELLINI, L.ALBENGA, Gazz.chim.ital. 61 (1931) 111-130.
54) M.JANCZEWSKI, L.PRAJER, Roczniki Chem. 28 (1954) 152-3.
29 (1955) 343-60
29 (1955) 1135-7.
55) U.S.P. 2 943 097 (28.6.1960); Erf. M.T.BEACHEM,
C.A. 55 (1961) 16505 c.
56) W.RIED, R.DIETRICH, Liebigs Ann.Chem. 649, 57.
57) H.MEERWEIN, G.DITTMAR, R.GÖLLNER, K.HAFNER, F.MENSCH
O.STEINFORT, Ber.dtsch.chem.Ges. 90 (1957) 841.
58) F.LOBER, Angew.Chem. 64 (1952) 71.
59) C.PAULY, R.OTTO, Ber.dtsch.chem.Ges. 10 (1877) 2182,
11 (1878) 2070.
60) H.J.BARBER, S.SMILES, J.chem.Soc. (1928) 1148.
61) L.F.FIESER, J.Amer.chem.Soc. 78 (1956) 778.
62) L.F.FIESER, W.P.CAMPBELL, E.M.FRY, M.D.GATES,
J.Amer.chem.Soc. 61 (1929) 3216.
63) M.C.KLOETZEL, R.P.DAYTON, B.Y.ABADIR, J.org.Chem.
20 (1955) 47.
64) H.-J.BEYER, Dissertation, Freie Universität Berlin 1969.
R.MÖLLEKEN, Dissertation, Freie Universität Berlin 1969.
65) W.M.CLARK, Oxidation-Reduction Potentials of Organic
Systems, Williams and Wilkins Comp. Baltimore,
1960, S.193.
66) L.MICHAELIS in Weissberger, Physical Methods of Organic
Chemistry, Interscience Publ. New York 1949, Vol.1,Part.2
S.1713 ff.
67) B.ELEMA, J.biol.Chemistry, 100 (1933) 149.
Recueil Trav.chim.Pays -Bas 54 (1935) 76.
68) D.B.JULIAN, W.R.RULEY, J.Amer.chem.Soc. 72 (1950) 4719.

## Lebenslauf

Am 4. Dezember 1933 wurde ich, Gregor Wehr, als Sohn des Lehrers Adalbert Wehr und seiner Ehefrau Margarita, geb. Danckwerth, in Berlin geboren. Von 1940 bis 1944 besuchte ich die Volksschule und anschließend die Oberschule in Hoppegarten bei Berlin. Nach Kriegsende setzte ich den Schulbesuch in Berlin-Pankow fort und schloß ihn 1952 mit dem Abitur an der Friedrich-List-Schule ab.

Im Wintersemester 1952/53 wurde ich an der Humboldt-Universität Berlin für die Fachrichtung Chemie immatrikuliert. Ich studierte dort drei Semester. In Westberlin bestand ich im Sommer 1955 meine Anerkennungsprüfung zum Reifezeugnis des sowjetischen Sektors von Berlin. Im Oktober 1955 konnte ich mein Chemiestudium an der Freien Universität Berlin fortsetzen und bestand im Juni 1959 die Diplom-Vorprüfung. Die Diplomprüfung für Chemie legte ich im Juli 1962 ab. Anschließend fertigte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke meine Diplomarbeit "Umsetzungen an Polyaminostyrol und Polystyrolsulfonsäureamid" an und beendete sie im Februar 1964.

Mit den Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation begann ich im März 1964.